

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

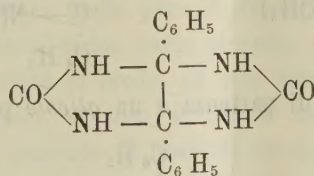
Seduta del 15 marzo 1908.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

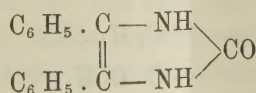
Chimica. — *Azione dell'acido benzilico sopra la dimetilurea.*
Nota del Corrispondente A. ANGELI ⁽¹⁾.

Quasi vent'anni addietro, facendo reagire il benzile sopra l'urea ottenni una sostanza alla quale spetta la struttura:



analogha a quella che per primo stabilì il prof. Ugo Schiff per il prodotto che egli preparò dal gliossale ⁽²⁾.

Come allora ho posto in rilievo ⁽³⁾, tale composto fornisce facilmente un derivato biacetilico e facendo reagire l'anidride acetica a temperatura elevata, un residuo dell'urea viene staccato dalla molecola con formazione di un nuovo prodotto al quale ho assegnata la costituzione:

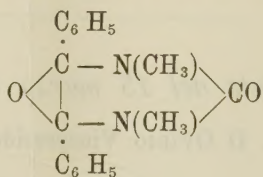


⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

⁽²⁾ Liebig's Annalen 189, 157.

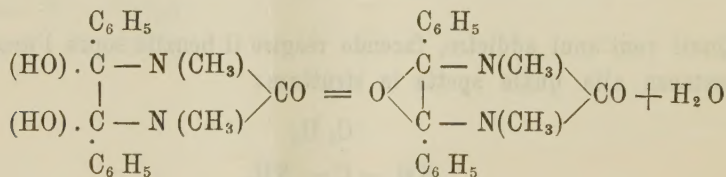
⁽³⁾ Gazzetta chimica, XIX (1899), 563.

da quel tempo ho abbandonato questo argomento di studio e non ci sarei più ritornato sopra se non me ne avesse data occasione un lavoro comparso recentemente del prof. H. Biltz ⁽¹⁾, il quale dopo aver confermati i risultati delle mie esperienze, ha estesa la medesima reazione alle uree sostituite. Egli trova che in questo caso una molecola di benzile, invece che con due, reagisce con una molecola dell'urea soltanto, e nel caso della dimetilurea simmetrica arriva ad un composto al quale assegna la struttura di un ossido:

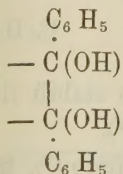


Secondo l'autore, questa formola verrebbe anche giustificata dal fatto che la sostanza presenta una grande stabilità rispetto ai mezzi ossidanti e che non reagisce con la fenilidrazione nè con l'idrossilammina.

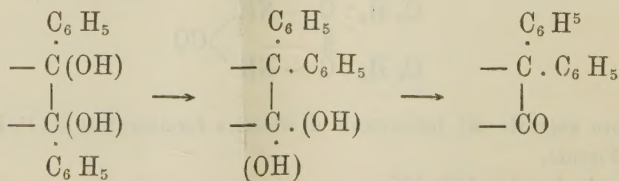
A me però è sembrato che tali argomenti in questo caso sieno di valore molto dubbio, ed il sospetto intorno all'esattezza della formola accennata si è accresciuto nel vedere che la stessa sostanza venne anche preparata per disidratazione del composto:



Infatti il prodotto di partenza è un *glicole* perchè contiene la catena:

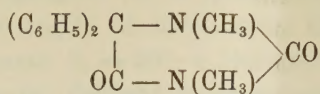


e non bisogna dimenticare che i glicoli possono perdere acqua anche in altra maniera, vale a dire per scambio di un fenile con un ossidril, possono subire la trasposizione pinacolinica:



(1) Berliner Berichte, XXXX (1907), 4806; XXXXI (1908), 167.

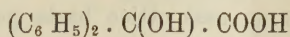
In tal caso, al prodotto di condensazione fra benzile e dimetilurea, invece della formola prima riferita, dovrebbe competere l'altra:



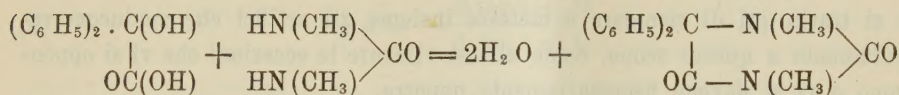
secondo la quale sarebbe da considerarsi come una idantoina.

Non mi è stato difficile dare la dimostrazione diretta che al composto spetta realmente la costituzione rappresentata da quest'ultima formola.

Invece che far reagire sopra la dimetilurea il benzile, io ho fatto reagire l'acido benzilico



il quale si può considerare derivato dal primo precisamente in sèguito ad una trasposizione pinacolinica; l'acido e l'urea vengono riscaldati lentamente fino verso 210° e la condensazione si compie in modo assai netto:



Ricristallizzato dall'alcool, il prodotto così ottenuto si mostrò perfettamente identico a quello preparato dal benzile: fonde alla stessa temperatura ed alla medesima temperatura fonde pure il miscuglio delle due sostanze.

Le trasformazioni pinacoliniche, come si vede, si compiono molto più spesso di quanto generalmente si crede, ed esse sono meritevoli di attirare tutta l'attenzione dei chimici. A mio avviso in tale maniera si possono spiegare chiaramente una quantità di reazioni che a prima vista appariscono alquanto oscure; p. e. la trasformazione dell'acido tarttrico in acido ossalacetico, la formazione dell'acido benzilico dal benzile prima accennata (ammettendo la formazione di idrati intermedi) la formazione dell'acido amigdalico dal fenilgliossal, la formazione di ftalide dalla dialdeide ortoftalica ecc. ecc. Tali trasformazioni hanno senza dubbio una grande importanza anche nei processi biologici, quando si tratta di sostanze zuccherine, che del pari si possono considerare come glicoli; in tal modo si può intendere bene il processo di « accumulazione di ossigeno » ⁽¹⁾ non solo, ma anche p. e. la formazione dell'acido citrico dal glucosio. Molto probabilmente anche la trasposizione delle ossime di Beckmann rientra in questo stesso gruppo di reazioni. In alcuni casi ed in determinate condizioni la reazione procede analogamente quando si tratti di due molecole separate; p. e. la trasformazione dell'al-

⁽¹⁾ A. v. Baeyer, Berliner Berichte III (1870), 63. Buchner e Meisenheimer, ibid. XXXVII (1904), 421.

deide benzoica, scoperta da Cannizzaro, in acido benzoico ed alcool benzilico, simile a quella che presentano molti composti inorganici, p. e. la trasformazione degli ipocloriti in cloruri e clorati, degli ipofosfiti in idrogeno fosforato e fosfati ecc.

Cristallografia — *Determinazione degli indici principali di rifrazione di un cristallo a due assi ottici mediante il metodo della riflessione luminosa.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Nella mia Nota ⁽¹⁾ precedente io dimostrai che in tesi generale un piano riflettente di un cristallo a un asse ottico basta per determinare i due indici principali di rifrazione mediante il metodo della riflessione e facendo uso degli azimut di polarizzazione del raggio incidente e del raggio riflesso. Poche eccezioni si fanno a questo metodo generale, quando cioè la normale al piano riflettente fa un piccolo angolo con l'asse ottico.

Ora questo metodo è applicabile anche ai cristalli a due assi ottici; e si tratta qui di ricercare e mettere insieme gli artifici che conducono rapidamente a questo scopo, come altresì rilevare le eccezioni che vi si oppongono e vi si devono necessariamente opporre.

Io riprendo le espressioni di Mac Cullagh che danno gli azimut uniaxiali ε e ϱ in funzione di \mathcal{J}_1 e \mathcal{J}_2 , angoli di polarizzazione dei raggi rifratti per rispetto al piano di incidenza, di i , r_1 e r_2 , angoli di incidenza e di rifrazione, e finalmente delle due piccole quantità τ_1 e τ_2 , angoli che i raggi rifratti, fanno con le normali delle loro rispettive onde piane.

Le espressioni (3) ⁽²⁾ sono dunque le seguenti:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{tag } \varepsilon_1 = \cos(i - r_1) \text{tag } \mathcal{J}_1 \pm \frac{\text{sen}^2 r_1}{\text{sen}(i + r_1) \cos \mathcal{J}_1} \text{tag } \tau_1, \\ \text{tag } \varrho_1 = -\cos(i + r_1) \text{tag } \mathcal{J}_1 \pm \frac{\text{sen}^2 r_1}{\text{sen}(i - r_1) \cos \mathcal{J}_1} \text{tag } \tau_1, \\ \text{tag } \varepsilon_2 = \cos(i - r_2) \text{tag } \mathcal{J}_2 \pm \frac{\text{sen}^2 r_2}{\text{sen}(i + r_2) \cos \mathcal{J}_2} \text{tag } \tau_2, \\ \text{tag } \varrho_2 = -\cos(i + r_2) \text{tag } \mathcal{J}_2 \pm \frac{\text{sen}^2 r_2}{\text{sen}(i - r_2) \cos \mathcal{J}_2} \text{tag } \tau_2. \end{array} \right.$$

Trattandosi di cristalli a due binormali, avremo da considerare innanzi tutto i due casi speciali seguenti: 1) $\mathcal{J}_1 = 0$ ovvero $\mathcal{J}_2 = 90^\circ$ e 2) $\mathcal{J}_2 = 0$ ovvero $\mathcal{J}_1 = 90^\circ$.

⁽¹⁾ Rendiconti R. Acc. dei Lincei, 1907, sem. 2^o, pag. 668.

⁽²⁾ Op. cit., pag. 670.

1. Consideriamo in primo luogo il caso in cui gli azimut di polarizzazione siano $\vartheta_1 = 0$ ovvero $\vartheta_2 = 90^\circ$.

A causa del piccolo angolo che in generale le due onde rifratte fanno fra di loro, per un dato angolo di incidenza i , quando sarà $\vartheta_1 = 0$, sarà anche molto prossimamente $\vartheta_2 = 90^\circ$, e viceversa quando $\vartheta_1 = 90^\circ$, sarà pure molto vicino $\vartheta_2 = 0^\circ$. Cosicchè in questo caso si avrà $\varepsilon_2 = \varrho_2 = 90^\circ$ e $\text{tag } \varepsilon_2 = \text{tag } \varrho_2 = \infty$; inoltre

$$\begin{aligned}\text{tag } \varepsilon_1 &= \pm \frac{\text{sen}^2 r_1}{\text{sen}(i+r_1)} \text{tag } \tau_1 \\ \text{tag } \varrho_1 &= \pm \frac{\text{sen}^2 r_1}{\text{sen}(i-r_1)} \text{tag } \tau_1.\end{aligned}$$

Di guisa che gli azimut ε_1 e ϱ_1 saranno poco distanti da zero.

Per determinare ora l'azimut di polarizzazione ϱ del raggio riflesso in funzione di un dato ma qualunque azimut di polarizzazione ε del raggio incidente, avremo da calcolare semplicemente l'espressione lineare

$$(4) \quad \text{tag } \varrho = - \frac{B \text{tag } \varepsilon + D}{A \text{tag } \varepsilon + C},$$

vale a dire sostituendo per A, B, C, D i loro valori:

$$\text{tag } \varrho = - \frac{[N \text{tag } \varrho_1 - M \text{tag } \varrho_2] \text{tag } \varepsilon + M \text{tag } \varepsilon_1 \text{tag } \varrho_2 - N \text{tag } \varepsilon_2 \text{tag } \varrho_1}{[M - N] \text{tag } \varepsilon + N \text{tag } \varepsilon_2 - M \text{tag } \varepsilon_1}$$

essendo

$$(5) \quad M = \frac{\text{sen}(i+r_1)}{\text{sen}(i+r_2)}, \quad N = \frac{\text{sen}(i-r_1)}{\text{sen}(i-r_2)}.$$

Facendo le debite riduzioni, otterremo:

$$\text{tag } \varrho = \frac{M}{N} \cdot \frac{\text{tag } \varrho_2}{\text{tag } \varepsilon_2} \cdot \text{tag } \varepsilon + \frac{M \text{tag } \varrho_2}{N \text{tag } \varepsilon_2} \cdot \text{tag } \varepsilon_1 - \text{tag } \varrho_1. \quad (15)$$

Considerando che ϑ_2 è molto vicino a 90° , avremo:

$$\begin{aligned}\frac{\text{tag } \varrho_2}{\text{tag } \varepsilon_2} &= \frac{-\cos(i+r_2) \text{tag } \vartheta_2 \pm \frac{\text{sen}^2 r_2}{\text{sen}(i-r_2) \cos \vartheta_2} \text{tag } \tau_2}{+\cos(i-r_2) \text{tag } \vartheta_2 \pm \frac{\text{sen}^2 r_2}{\text{sen}(i+r_2) \cos \vartheta_2} \text{tag } \tau_2}.\end{aligned}$$

Qui bisogna ricordare che $\text{tag } \tau_2$ è sempre una quantità piccolissima e che può essere trascurata rispetto a $\cos(i+r_2)$ e $\cos(i-r_2)$; quindi il detto rapporto si riduce a

$$(16) \quad \frac{\text{tag } \varrho_2}{\text{tag } \varepsilon_2} = - \frac{\cos(i+r_2)}{\cos(i-r_2)},$$

e allora la (15) prende la forma:

$$(15 a) \quad \text{tag } \varrho = - \frac{M \cos(i+r_2)}{N \cos(i-r_2)} \text{tag } \varepsilon - \frac{M \cos(i+r_2)}{N \cos(i-r_2)} \text{tag } \varepsilon_1 - \text{tag } \varrho_1.$$

Si osservi che $\text{tag } \varepsilon_1$ a $\text{tag } \varrho_1$ sono quantità piccolissime, tali essendo τ_1 , e che possiamo prendere ε grande quanto vogliamo, al punto che nell'espressione (15 a) potremo sopprimere, come trascurabili, i membri che contengono $\text{tag } \varepsilon_1$ e $\text{tag } \varrho_1$. Solo in un caso ciò non sarà ammissibile, quando cioè ϱ si avvicina all'angolo di polarizzazione ϱ_* . Avremo così l'espressione semplice:

$$(17) \quad \text{tag } \varrho = - \frac{M \cos(i+r_2)}{N \cos(i-r_2)} \text{tag } \varepsilon,$$

ovvero

$$(17 a) \quad \frac{\text{tag } \varrho}{\text{tag } \varepsilon} = - \frac{M \cos(i+r_2)}{N \cos(i-r_2)} = -K_2 \text{ (costante).}$$

Il rapporto delle due tangenti $\text{tag } \varrho$ e $\text{tag } \varepsilon$ si avvicina tanto più a una costante K_2 , quanto più esse sono grandi.

2. Nel secondo caso sopra accennato è $\vartheta_2 = 0$ ovvero $\vartheta_1 = 90^\circ$; ma per trovare il rapporto delle tangenti azimutali, non avremo bisogno di ripetere le considerazioni già fatte, poichè il primo caso passa sul secondo scambiando gli indici 1 con 2 ed M con N.

Le espressioni relative a (15 a), (17) e (17 a) per questo secondo caso si riducono dunque alle seguenti:

$$(18) \quad \text{tag } \varrho = - \frac{N \cos(i+r_1)}{M \cos(i-r_1)} \text{tag } \varepsilon - \frac{N \cos(i+r_1)}{M \cos(i-r_1)} \text{tag } \varepsilon_2 - \text{tag } \varrho_2$$

$$(19) \quad \frac{\text{tag } \varrho}{\text{tag } \varepsilon} = - \frac{N \cos(i+r_1)}{M \cos(i-r_1)} = -K_1 \text{ (costante).}$$

È interessante rendersi conto del luogo ove viene a cadere la normale di una onda rifratta per la quale il rapporto $\frac{\text{tag } \varrho}{\text{tag } \varepsilon} = \text{costante}$, tanto nel caso che $\vartheta_1 = 0$ quanto nel caso che $\vartheta_2 = 0$, potendosi conglobare questi due casi in un unico.

Siano a questo scopo nella fig. 1, in proiezione stereografica, A e B i poli degli assi ottici, e quindi il cerchio massimo PABP rappresenti il piano degli assi ottici. Il centro della proiezione Z sia il polo del piano riflettente. E consideriamo un qualsiasi piano di incidenza, che rappresentiamo col diametro Zj, ove Q è il polo di un'onda rifratta per la quale abbia luogo $\vartheta_1 = 0$ ovvero $\vartheta_2 = 0$.

Tirati i due cerchi massimi QA e QB, sappiamo che l'angolo che essi racchiudono, cioè 2α , sarà diviso per metà dal piano incidente Zj, così esigendo la condizione imposta. E ora tiriamo le conseguenze che ci offrono dapprima i due triangoli sferici: AQZ e BQZ. Si ha intanto

$$\text{sen } \varphi_2 \text{ sen } r_b = \text{sen } \alpha \text{ sen } r = \text{sen } \varphi_1 \text{ sen } r_a$$

ossia

$$(20) \quad \frac{\text{sen } \varphi_2}{\text{sen } \varphi_1} = \frac{\text{sen } r_a}{\text{sen } r_b}.$$

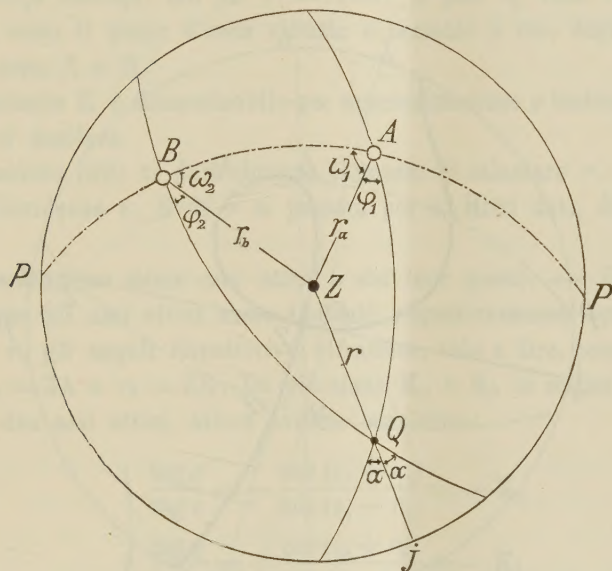


FIG. 1.

Indi dal triangolo sferico AZB risulta

$$\frac{\text{sen } r_a}{\text{sen } r_b} = \frac{\text{sen } \omega_2}{\text{sen } \omega_1}$$

e perciò

$$(21) \quad \frac{\text{sen } \varphi_2}{\text{sen } \varphi_1} = \frac{\text{sen } \omega_2}{\text{sen } \omega_1};$$

relazione che ci permette di calcolare per punti il luogo richiesto. E di più con una piccola trasformazione, si può vedere la natura di questo luogo. Esprimiamo infatti i seni con le tangenti, e allora la (21) si trasforma nella seguente:

$$(21a) \quad (\text{sen}^2 \omega_1 - \text{sen}^2 \omega_2) \text{tag}^2 \varphi_1 \text{tag}^2 \varphi_2 - \text{sen}^2 \omega_2 \text{tag}^2 \varphi_1 + \text{sen}^2 \omega_1 \text{tag}^2 \varphi_2 = 0;$$

dalla quale risulta che la normale all'onda rifratta è situata sopra un cono di quarto grado passante per i due assi ottici e per la normale al piano riflettente. L'intersezione di questo cono con la sfera fondamentale della proiezione stereografica è rappresentata in proiezione nella fig. 2. Questa linea passa per i poli A, B, Z. Si ricavano facilmente le proprietà di questa linea di quarto grado.

Nel polo Z essa ha un punto doppio infatti è tangente a due bisettrici che dividono in Z per metà l'angolo che fanno i due piani ZA e ZB. Inoltre conducendo i piani di incidenza per Z i quali sono normali rispettivamente

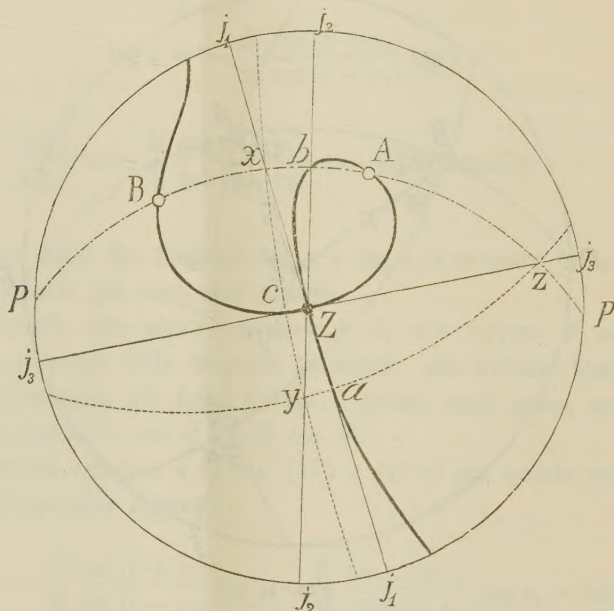


FIG. 2.

ai tre piani principali ottici yx , zy e xz , i punti di incontro a , b , c sono anche punti della linea di quarto grado. Di più la detta linea taglia il cerchio fondamentale su un diametro, vale a dire il cono di quarto grado interseca il piano riflettente secondo una generatrice.

E ora passiamo ad esaminare partitamente i singoli punti di questa linea di quarto grado. Essa, essendo il luogo del polo Q (fig. 1), per cui si verifica ora $\mathcal{P}_1 = 0$, ora $\mathcal{P}_2 = 0$, si divide in due tratti. Nel tratto BcZA è p. e. $\mathcal{P}_1 = 0$; e allora nel rimanente tratto di essa AbZa...B sarà $\mathcal{P}_2 = 0$. Nel primo tratto esisterà in ogni punto il rapporto indipendente delle tangenti di ϱ e ε :

$$(17a) \quad \frac{\text{tag } \varrho}{\text{tag } \varepsilon} = - \frac{M \cos(i + r_2)}{N \cos(i - r_2)} = -K_2$$

e nel secondo esisterà il rapporto:

$$(19) \quad \frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = - \frac{N \cos (i+r_1)}{M \cos (i-r_1)} = -K_1.$$

E nel caso fosse $r_1=r_2=r$, sarebbe pure $M=N$ e quindi i due rapporti si sovrappongono nel seguente:

$$(22) \quad \frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = - \frac{\cos (i+r)}{\cos (i-r)} = -K$$

come nei corpi isotropi. Ma per $r_1=r_2=r$ il polo Q cade in uno degli assi ottici, ossia il piano d'onda rifratto è normale a uno degli assi ottici i cui poli sono A e B .

La costante K è determinabile per approssimazione e insieme con l'esattezza che si desidera.

L'equazione (22) ci darà dunque il mezzo di calcolare r , quando fosse misurato l'incidenza i . E da r si passerà poi ad altri dati, di cui diremo subito.

Determinazione degli assi ottici e del loro piano. — Gli angoli di incidenza per gli assi ottici siano indicati rispettivamente con i_a e i_b ; e siano r_a e r_b gli angoli rispettivi di rifrazione, vale a dire, come nella fig. 1 e fig. 2 $r_a=ZA$ e $r_b=ZB$. Di più siano K_a e K_b le costanti che si riferiscono ai due assi ottici, allora avremo senz'altro:

$$(22a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = - \frac{\cos (i_a+r_a)}{\cos (i_a-r_a)} = -K_a \\ \frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = - \frac{\cos (i_b+r_b)}{\cos (i_b-r_b)} = -K_b \end{array} \right.$$

Da queste due relazioni, e fatte le misure di i_a , i_b , K_a e K_b si determineranno r_a e r_b . Onde l'indice medio di rifrazione del cristallo sarà:

$$(23) \quad n_m = \frac{\operatorname{sen} i_a}{\operatorname{sen} r_a} = \frac{\operatorname{sen} i_b}{\operatorname{sen} r_b}.$$

In questo modo sarà conosciuto non solo l'indice medio n_m , ma saranno noti anche le posizioni degli assi ottici. La posizione del loro piano risulterà dalla risoluzione del triangolo sferico AZB , in cui sono dati gli angoli $r_a=ZA$ e $r_b=ZB$ e di più l'angolo che il piano d'incidenza ZA fa col piano d'incidenza ZB . Vedremo fra breve che anche il polo b (fig. 2) del piano degli assi ottici è determinabile direttamente.

Il problema che in primo luogo dobbiamo affrontare è il seguente. In quale modo si riconoscerà che l'onda rifratta è normale a uno degli assi ottici?

A questo fine consideriamo i tre rapporti (17a) (19) e (22). Il primo dei detti rapporti ha luogo quando è $\mathfrak{P}_2=0$; il secondo quando è $\mathfrak{P}_1=0$.

Ora per $\vartheta_2 = 0$ sia $r_1 \geq r_2$. Ciò supposto, sarà

$$M \geq N \text{ e quindi } \frac{M}{N} \geq 1.$$

Per questa ragione determinando il valore di r dalla relazione

$$\frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)} = K_2$$

risulterà rispettivamente $r \leq r_2$, inteso r_2 dato dalla relazione (17 a). E analogamente per $\vartheta_1 = 0$ sarà $r_1 \leq r_2$ e quindi $\frac{M}{N} \leq 1$. Con ciò risolvendo la relazione

$$\frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)} = K_1,$$

risulterà $r \leq r_1$, inteso r_1 dato dalla relazione (19).

Da qui si conclude che determinando in vicinanza degli assi ottici il valore di r , valendoci della relazione generale

$$\frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)} = K,$$

r sarà o massimo o minimo sempre che l'onda rifratta cada normale a uno o all'altro degli assi ottici. Con questo criterio sarà risoluto il problema sopra enunciato, e noi potremo per conseguenza trovare per approssimazione, e con quanta esattezza vogliamo, il luogo degli assi ottici e calcolare l'indice medio di rifrazione e perciò anche tutti gli altri dati che con queste quantità si collegano.

E prima di proseguire possiamo fare le eccezioni che si oppongono a questa determinazione.

L'angolo $r_a = ZA$, e così $r_b = ZB$, saranno ammissibili, finchè essi non siano angoli della riflessione totale del cristallo rispetto all'aria (mezzo in cui si suol fare l'osservazione).

Determinazione dei piani principali ottici. — Abbiamo già osservato che ove i piani di incidenza normali ai piani principali ottici, xy , yz , zx , incontrano questi piani, ivi passa anche il cono di quarto grado. Dunque i poli a , b , c appartengono alla curva di quarto grado, fig. 2. Ed è facile avere un criterio per determinare la posizione di questi poli. Per tutti i punti della curva di quarto grado il rapporto delle tangenti azimutali è una costante:

$$\frac{\text{tag } \varrho}{\text{tag } \varepsilon} = \text{costante},$$

ma con questa differenza, che mentre per tutti i punti il detto rapporto è costante quando gli angoli azimutali ϱ ed ε sono grandi, e non è costante per angoli azimutali piccolissimi, vi sono dei punti di questa linea di quarto grado per cui il detto rapporto è costante qualunque siano gli angoli ϱ ed ε . Ciò ha luogo in primo luogo per i poli A e B degli assi ottici, ove r è massimo o minimo. In secondo luogo il detto rapporto gode di questa proprietà anche nei poli a, b, c . Consideriamo p. e. il polo c . In questo polo per $\vartheta_1 = 0$ è anche $\tau_1 = 0$ e quindi $\text{tag } \varepsilon_1 = \text{tag } \varrho_1 = 0$, e la (15) passa nella (17a) senza restrizione per tutti i valori di ε e ϱ , grandi o piccoli. Altrettanto nei punti a e b .

Determinato in questa maniera la posizione dei piani di incidenza che passano rispettivamente per a, b, c , i piani $j_1 j_1, j_2 j_2$ e $j_3 j_3$, fig. 2, potremo condurre per A il cerchio massimo normale a $j_2 j_2$ e sarà così determinata la posizione del piano degli assi ottici senza che sia noto il secondo asse ottico. Indi l'intersezione di questo cerchio massimo con le direzioni $j_1 j_1$ e $j_3 j_3$ ci darà la posizione dei poli x e z e perciò anche y . E vi è di più che l'angolo Ax è la metà dell'angolo degli assi ottici e così sarà noto anche B indirettamente, qualora l'onda rifratta normale al secondo asse ottico non fosse possibile, causa il limite segnato dall'angolo della riflessione totale, come si è detto di sopra.

Determinazione degli indici principali di rifrazione. — L'indice medio di rifrazione n_m , si avrà, come si è detto, mediante l'onda rifratta normale a uno degli assi ottici. E a questo proposito si ricercherà quando il rapporto costante

$$\frac{\text{tag } \varrho}{\text{tag } \varepsilon} = - \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)} = -K$$

dia per r un massimo o un minimo.

Inoltre nel punto b , fig. 2, sarà

$$\frac{N}{M} \frac{\cos(i+r_1)}{\cos(i-r_1)} = K_1$$

e quindi sostituendo per N ed M i loro valori (5), Rendiconti 1907, II, pag. 670, si avrà

$$(23) \quad \frac{\text{sen}(i+r_2)}{\text{sen}(i-r_2)} = K_1 \frac{\text{tag}(i+r_1)}{\text{tag}(i-r_1)},$$

dalla quale risulterà l'angolo di rifrazione r_2 , essendo noto r_1 in virtù dell'indice medio n_m .

Cosicchè l'indice $n = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r_2}$ valevole in vicinanza del polo b ci servirà per determinare i due indici principali n_p e n_g esistenti in x ed in y , per

mezzo della risoluzione di un'elisse come si è fatto per i cristalli a un asse ottico. Anche il piano di incidenza $j_3 j_3$ mediante il polo c , e così pure il piano di incidenza $j_1 j_1$ mediante il polo a potranno essere utilizzati per lo stesso intento, avendosi così controlli o varie determinazioni degli indici principali massimo e minimo. In conclusione possiamo affermare che *per mezzo della riflessione sopra un piano riflettente qualsiasi di un cristallo e degli azimut di polarizzazione sono determinabili gli indici principali, gli assi ottici e il loro piano di un cristallo a due binormali.*

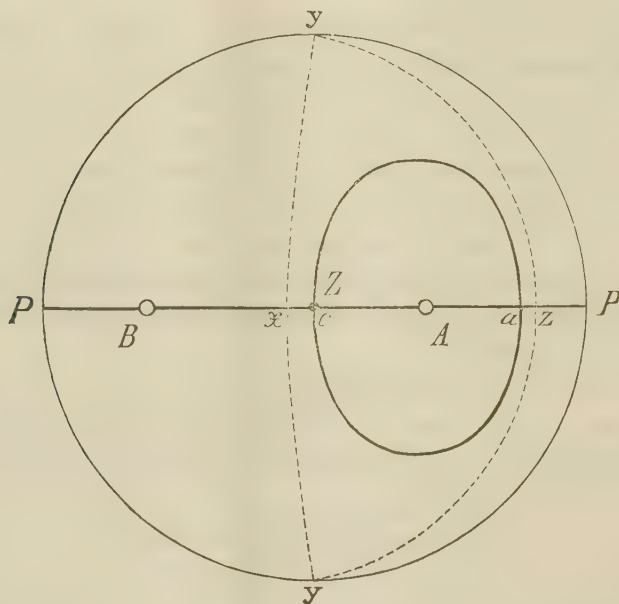


FIG. 3.

Casi speciali del piano riflettente. Avremo da considerare specialmente due casi speciali, quando cioè la normale del piano riflettente si trova nel piano degli assi ottici, e in secondo luogo quando essa si trova in uno degli altri due piani principali ottici del cristallo.

La fig. 3 rappresenta il primo caso. Il polo Z del piano riflettente cade sul cerchio massimo P B A P che rappresenta il piano degli assi ottici, essendo come dianzi A e B i poli delle binormali.

Chiamando con $r_a = AZ$ e $r_b = BZ$, il polo Q (fig. 1) sarà individuato dalla relazione

$$(20) \quad \frac{\text{sen } r_a}{\text{sen } r_b} = \frac{\text{sen } \varphi_2}{\text{sen } \varphi_1}.$$

Ora si vede che tutti i raggi trovantisi nel piano degli assi ottici soddisfano a questa condizione ove $g_2 = g_1 = 0$. Di più essa è soddisfatta anche per il raggio normale al piano degli assi ottici yy .

Dunque il cono di quarto grado si scinde in tre parti: nel piano degli assi ottici, nella sua normale e in un cono di secondo grado, la cui intersezione nella sfera fondamentale è una elisse e segnata in pieno forte nella fig. 3. I punti a e c della fig. 2 cadranno nel diametro PP della fig. 3, e precisamente c cadrà nel centro Z, ove verrà pure a trovarsi il polo b .

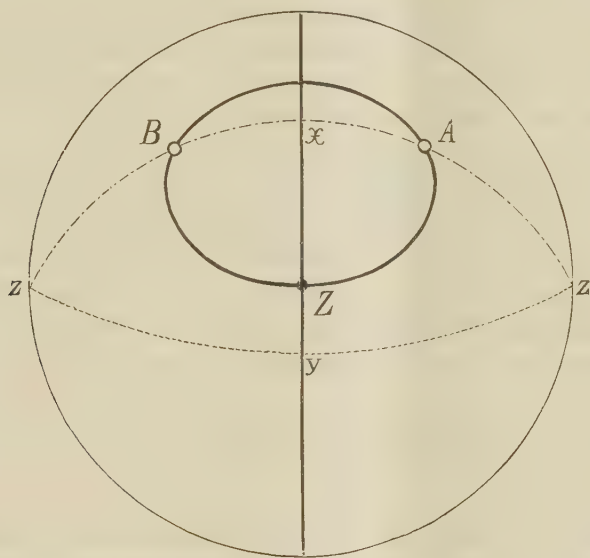


FIG. 4.

La determinazione di tutti gli elementi ottici del cristallo si compierà in un solo piano di incidenza, il piano PP, dove hanno luogo in modo assoluto le relazioni:

$$\frac{N \cos(i + r_2)}{M \cos(i - r_2)} = K_2 \text{ nel tratto } AB$$

$$\frac{M \cos(i + r_1)}{N \cos(i - r_1)} = K_1 \quad \text{fuori di } AB$$

e finalmente $\frac{\cos(i + r)}{\cos(i - r)} = K$ nei poli A e B.

Perciò determinato l'indice di rifrazione medio n_m con l'onda normale a uno o all'altro degli assi ottici, si calcolerà un secondo indice intermedio mediante i sopra detti rapporti. Si potrà anzi scegliere un angolo di incidenza tale che la seconda onda rifratta sia normale a una bisettrice, e aver così direttamente un secondo indice principale di rifrazione.

Il secondo caso da considerarsi è rappresentato nella fig. 4. Il polo Z del piano riflettente del cristallo è situato in uno dei piani principali ottici, che non è il piano degli assi ottici.

Dalla relazione

$$(21) \quad \frac{\operatorname{sen} \omega_2}{\operatorname{sen} \omega_1} = \frac{\operatorname{sen} \varphi_2}{\operatorname{sen} \varphi_1}$$

essendo $\omega_2 = \omega_1$, risulta che $\varphi_2 = \varphi_1$ per tutti i poli Q. Si rileva da ciò che il cono di quarto grado si scinde in un piano, che è il piano principale ottico ove è situata la normale al piano riflettente, nella retta normale a questo piano i cui poli sono z, z , e finalmente in un cono di secondo grado passante per le due binormali A e B e per la normale al piano riflettente Z.

In questo caso l'indice medio di rifrazione risulterà direttamente dall'onda rifratta normale a uno degli assi ottici. I rimanenti dati si avranno mediante un solo piano di incidenza, il piano xy , nel quale sarà facile riconoscere quando un'onda rifratta è normale alla bisettrice x o quando è normale alla direzione principale y . Infatti in tutti i poli situati sopra il cerchio massimo xy , ha luogo o la relazione (17a) ovvero la relazione (19), senza restrizione circa le grandezze di ε e ρ .

Applicando al polo x la relazione (17a) e sostituendovi i valori di M e N (5), avremo:

$$(23a) \quad \frac{\operatorname{sen}(i + r_1)}{\operatorname{sen}(i - r_1)} = K_2 \frac{\operatorname{tag}(i + r_2)}{\operatorname{tag}(i - r_2)}$$

per determinare r_1 , essendo r_2 dato dall'indice medio di rifrazione n_m . E con gli angoli corrispondenti i ed r_1 risulterà determinato l'indice minimo di rifrazione n_p . E analogamente dall'espressione (19) si ricaverà

$$(23b) \quad \frac{\operatorname{tag}(i - r'_1)}{\operatorname{tag}(i + r'_1)} = K_1 \frac{\operatorname{sen}(i - r'_2)}{\operatorname{sen}(i + r'_2)}$$

essendo K_1 la costante di polarizzazione per il polo y . — Si noti dunque: con le onde rifratte normali a uno degli assi ottici si ricava l'indice medio n_m ; — con le onde rifratte normali al piano incidente xy , e una di esse normale alla direzione principale x , si ricava l'indice minore n_p . Ora applicando la (23b) nel polo y , si calcola dall'angolo incidente i e dall'indice n_p l'angolo di rifrazione r'_2 , che nella (23b) serve per la determinazione di r'_1 . E con questo finalmente si avrà il terzo indice principale n_g .

Per riconoscere quando un'onda sia normale alla direzione x o alla direzione y , si osservi che le espressioni (23a) e (23b) valgono per tutte le onde normali al piano di incidenza xy . Ma per quelle che sono altresì normali alle direzioni x ed y , l'indice di rifrazione che ne risulta è massimo o minimo.

Il nostro compito, dal punto di vista tecnico, è esaurito. Nei cristalli, siano essi a uno o a due assi ottici, sono determinabili tutte le costanti ottiche, indici, assi e piani principali, bastando a ciò un solo piano riflettente, che per di più può avere una posizione qualsiasi. E in questo metodo di determinazione nè si fa uso di riflessione totale rispetto a mezzi più rifrangenti, nè si fa uso di prismi: ma vi interviene unicamente la riflessione con la deviazione del piano di polarizzazione del raggio riflesso rispetto a quello del raggio incidente, deviazione determinabile con grande esattezza.

Rimane un compito molto più importante, cioè quello di vedere come il metodo sia utilizzabile praticamente e quale ne sia l'esattezza; a ciò spero contribuire con una terza Nota sullo stesso argomento.

Fisica matematica. — *Sull'influenza di uno strato dielettrico in un campo elettromagnetico.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

5. Riprendiamo le notazioni della Nota precedente (Questi Rendiconti, pag. 195). E supponiamo per un momento, salvo a dimostrarlo più tardi, che si possa passare al limite per $d = \frac{h}{\varepsilon} = 0$ ($h = \text{cost}$), e che la U_2 e le sue derivate si conservino finite. Dalle (III) e (III)' risulta che il contributo $U_1 + U_2 = F - \frac{\mu}{r}$, dovuto allo strato, o alla superficie dielettrica limite, si può considerare come un doppio strato tanto nella regione $z \geq 0$, quanto nel semispazio $z \leq 0$. Infatti nelle nostre ipotesi è

$$\left. \begin{aligned} \lim \left(F - \frac{\mu}{r} \right) &= h \frac{\partial u}{\partial z} & \text{per } z \geq 0 \\ \lim \left(F - \frac{\mu}{r} \right) &= -h \frac{\partial u}{\partial z} & \text{per } z \leq 0 \end{aligned} \right\} \text{dove si è posto } u = \lim U_2.$$

Ma però questo doppio strato si deve prendere con segni opposti nelle due regioni; esso equivale perciò a *uno strato semplice* di elettricità libera posto sulla nostra superficie coibente. Ciò che conferma nel modo più completo i nostri precedenti risultati; in quanto che, soltanto nell'ipotesi che il contributo portato da una superficie coibente al potenziale elettrostatico sia un integrale di strato semplice, la forza elettrica tangenziale si può conservare continua. Almeno per i campi elettrostatici pare dunque che la teoria, sopra svolta, sia più conforme all'insieme delle idee Hertziane di quanto non avvenga per le altre teorie: nelle quali una superficie coibente darebbe origine a un integrale di doppio strato.

Anzi, se ammettiamo lecito il passaggio al limite, troviamo dal confronto delle (II), (III) che

$$h \frac{du}{dz} = 2u - \frac{\mu}{r_1} \quad \text{per } z \geq 0 \quad (u = \lim U_2).$$

Dalle (II)' e (III)' troviamo similmente

$$-h \frac{du}{dz} = 2u - \frac{\mu}{r} \quad \text{per } z \leq 0 \quad (u = \lim U_2).$$

Ricordando che u deve essere armonica, ne deduciamo facilmente che u ha valori uguali in punti simmetrici rispetto al piano $z=0$ (conformemente al fatto che u deve essere un integrale di semplice strato esteso a questo piano) e che p. es. nel semispazio $z \geq 0$ è

$$(IV) \quad u = e^{\frac{2}{h}z} \left[\frac{\mu}{h} \int_z^{+\infty} \frac{1}{r_1} e^{-\frac{2}{h}z} dz \right];$$

$$F = \frac{\mu}{r} + h \frac{du}{dz} = \frac{\mu}{r} + 2u - \frac{\mu}{r_1} = 2u + \mu \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Se ne trae anzi, con integrazione per parti:

$$(IV)^{bis} \quad F_1 = \lim \left(F - \frac{\mu}{r} \right) = h \frac{du}{dz} = 2u - \frac{\mu}{r_1} = \mu e^{\frac{2}{h}z} \int_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r_1} \right) e^{-\frac{2}{h}z} dz;$$

la F_1 è il contributo portato al potenziale elettrostatico da s . La densità ϱ dell'elettricità libera su s è così data da:

$$(IV)^{ter} \quad \varrho = -\frac{1}{2\pi} \left(\frac{\partial F_1}{\partial z} \right)_{z=0} = -\frac{\mu}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r_1} \right) e^{-\frac{2}{h}z} dz.$$

E si nota che per $h = \infty$, questa formola diventa

$$\varrho = \frac{\mu}{2\pi} \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r_1} \right)_{z=0} = -\frac{\mu}{2\pi} \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r} \right)_{z=0}.$$

E cioè il nostro strato dielettrico si comporta in tal caso, come era prevedibile, come uno strato conduttore.

Le (IV)^{bis} e le (IV)^{ter} sono suscettibili di *interpretazione generale*; se, anzichè un solo punto elettrizzato, noi avessimo nella regione $z \geq 0$ una distribuzione elettrica qualsiasi, *continuerrebbero a valore formole analoghe*, che si deducono dalle precedenti, ponendo al posto di $\frac{1}{r_1}$ quella funzione

armonica, regolare nella regione $z \geq 0$, che sul piano $z=0$ assume gli stessi valori, che il potenziale dovuto alla distribuzione elettrica data assumerebbe per $z=0$ nel caso di assenza di strati coibenti. E questa funzione armonica si determina facilmente col metodo delle immagini. Resta così provata in generale una influenza degli strati coibenti simile a quella di uno strato, e non di un doppio strato.

Come vediamo, l'obiezione che Blondlot aveva rivolto a Crémieu sulla parte, che avrebbero avuto le superficie metalliche dell'apparecchio sui fenomeni da lui studiati, e che Crémieu aveva evitato, tra l'altro, con congiungimenti metallici alla terra, vale inalterata per quanto riguarda gli strati dielettrici, che Crémieu adoperava; nè il congiungimento alla terra poteva bastare ad eliminarli. Ci accostiamo così alle idee svolte più tardi da Crémieu e Pender; per quanto però non si possa dire di aver esaurito la questione, riferendosi il calcolo precedente a soli campi elettrostatici. Nè io credo che si possa senz'altro considerare lo spostamento della carica libera indotta su s (quando si muova il punto induttore) come una pura e semplice corrente di convezione; ciò faciliterebbe, è vero, la trattazione analitica, ma sarebbe poco conforme a quanto dicemmo più sopra, e sarebbe d'altra parte un teorema da dimostrare, piuttosto che un postulato da ammettere.

6. Essendo in una questione controversa necessario il massimo rigore, noi verificheremo le formole precedenti con l'effettivo passaggio al limite: che solo può giustificare le precedenti conclusioni.

Studiamo la regione $z \geq 0$. Il confronto delle (II), (III) dà:

$$(6) \quad \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1} U_2(z - 2d) - 2\mu \frac{1}{\varepsilon + 1} \frac{1}{r_1} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} U_2 \quad (z \geq d)$$

dove $r_1 = r_1(x, y, z)$; $U_2 = U_2(x, y, z)$; $U_2(x, y, z - 2d) = U_2(z - 2d)$. La (6) individua la funzione U_2 , armonica ⁽¹⁾ e regolare per $z \geq -d$; la differenza v di due funzioni, soddisfacenti alle (6), soddisfa infatti alla

$$v(z) = \left(\frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1} \right)^2 v(z - 2d);$$

e quindi alla

$$v(z + 2nd) = \left(\frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1} \right)^{2n} v(z) \quad (n \text{ intero positivo}).$$

Ma poichè v si deve annullare all'infinito, deve essere $\lim_{n \rightarrow \infty} v(z + 2nd) = 0$;

e quindi $v(z) = 0$. Ora è ben evidente, come mostra un facile controllo, che la funzione U_2 , definita dalla:

$$(V) \quad U_2 = \frac{2\mu}{\varepsilon - 1} \sum_{s=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right)^{2s} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (m + z + 2ds)^2}},$$

soddisfa alle condizioni volute, ed è dunque la funzione cercata.

(1) Dicendo che U_2 è armonica, intendo anche che U_2 è nulla all'infinito.

La (V), insieme alle (II), (III), risolve dunque completamente il problema dell'equilibrio elettrostatico in presenza di uno strato coibente, di spessore qualunque d per mezzo di una serie, che tanto meglio converge quanto è più piccolo $\varepsilon - 1$, e quanto è maggiore d ; la quale serie in certe condizioni si presta quindi meglio al calcolo numerico degli integrali (IV).

7. Dobbiamo ora nella (V) fare il passaggio al limite per $d = \frac{h}{\varepsilon} = 0$. Si scriva la (V) sotto la forma seguente:

$$(7) \quad U_2 = \frac{\mu}{(\varepsilon - 1)d} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right)^{-\frac{z}{d}} L, \text{ dove}$$

$$L = 2d \sum_{s=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right)^{\frac{1+\varepsilon}{h} (z+2sd) \frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (m+z+2ds)^2}}.$$

Osserviamo che

$$(8) \quad \lim (\varepsilon - 1) d = h; \quad \lim \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right)^{-\frac{z}{d}} =$$

$$= \lim \left[\left(1 - \frac{2}{\varepsilon + 1} \right)^{\varepsilon+1} \right]^{-\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1} \frac{z}{d\varepsilon}} = e^{+2 \frac{z}{h}}.$$

Per trovare il $\lim L$, porremo

$$(9) \quad \left(1 - \frac{2}{\varepsilon + 1} \right)^{\frac{\varepsilon+1}{h} \frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}} = B,$$

$$(10) \quad J = \int_z^{\infty} B^z \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (m+z)^2}} dz = \int_z^{\infty} B^z \frac{1}{r_1} dz;$$

e dimostreremo separatamente

$$(11) \quad \lim |L - J| = 0,$$

$$(12) \quad \lim \left| J - \int_z^{\infty} \frac{1}{r_1} e^{-\frac{2}{h} z} dz \right| = 0.$$

Dalle (11), (12) risulterà che $\lim L = \int_z^{\infty} \frac{1}{r_1} e^{-\frac{2}{h} z} dz$; cosicchè, in virtù delle (7), (8) risulterà che al limite la (V) diventa la (IV). E sarà fatta la voluta verifica.

Cominciamo a dimostrare la (12). Dalla (9) si deduce $\lim B = e^{-\frac{2}{h}}$; cosicchè, posto $B = (e + \alpha)^{-\frac{2}{h}}$, si ha

$$\lim \alpha = 0, |(e + \alpha)^{-\frac{2}{h}z} - e^{-\frac{2}{h}z}| = |B^z - e^{-\frac{2}{h}z}| < |\alpha| T,$$

dove T è il massimo valore assoluto di $\frac{2}{h}z(e+t)^{-\frac{2}{h}z-1}$ per t compreso tra 0 ed α . Ora se α è abbastanza piccolo, è $(e+t) > \frac{1}{2}e$; e quindi

$$T \leq \frac{2}{h}z \left(\frac{1}{2}e\right)^{-\frac{2}{h}z-1}, \text{ cosicchè}$$

$$\begin{aligned} \left| J - \int_z^\infty \frac{1}{r_1} e^{-\frac{2}{h}z} dz \right| &= \\ &= \left| \int_z^\infty \frac{1}{r_1} [B^z - e^{-\frac{2}{h}z}] dz \right| < |\alpha| \int_z^\infty \frac{2}{h}z \frac{1}{r_1} \left(\frac{1}{2}e\right)^{-\frac{2}{h}z-1} dz, \end{aligned}$$

donde segue immediatamente la (12).

Passiamo ora alla (11). Per definizione di integrale è

$$(13) \quad |J - L| \leq 2d \sum_{s=1}^{\infty} D_s,$$

dove D_s è la oscillazione della funzione $B^z \frac{1}{r_1}$ nell'intervallo $(z+2ds-2d, z+2ds)$. Ora la oscillazione di B^z non supera $2d|\log B| \overline{B}_s$, quando con \overline{B}_s si indichi il massimo di B^z nel citato intervallo; ma poichè, per d abbastanza piccolo è $\lim B = e^{-\frac{2}{h}} < 1$, sarà $\overline{B}_s < B^{z+2ds-2d}$.

D'altra parte l'oscillazione di $\frac{1}{r_1}$ non supera il massimo di

$$2d \frac{m+z}{\sqrt{x^2+y^2+(m+z)^2}^3}$$

nello stesso intervallo, ossia non supera

$$\frac{2d}{\sqrt{x^2+y^2+(m+z+2ds-2d)^2}}.$$

Quindi

$$2d \sum_s D_s \leq 2d \sum \frac{2d B^{z+2ds-2d}}{\sqrt{x^2+y^2+(m+z+2ds-2d)^2}} [1 + |\log B|].$$

Cosicchè sarà provata la (11), se sarà dimostrato che il secondo membro della (13) tende a zero, ossia se si dimostra che

$$K = 2d \sum_s B^{z+2ds-2d}$$

è limitato. Ora $\lim B < 1$; e quindi, per d abbastanza piccolo,

$$\sum_s B^{z+2ds-2d} = \frac{B^z}{1 - B^{2d}}.$$

Donde

$$K = B^z \frac{2d}{1 - B^{2d}} = B^z \frac{1}{\log B} \frac{(2d \log B)}{1 - e^{2d \log B}}.$$

Per $d = 0$ si ha dunque

$$\lim K = - \frac{1}{\log B} (\lim B)^z = \frac{h}{2} e^{-\frac{2}{h} z}.$$

La quantità K si conserva limitata c. d. d.

7. Affinchè la teoria su svolta sia confrontabile con le esperienze di Pender e Crémieu, sarebbe necessario trovare quale è il campo elettromagnetico generato da una carica mobile μ di fronte a uno strato s dielettrico, o anche di fronte a uno strato dielettrico e uno strato conduttore sovrapposti, quando anche si faccia l'ipotesi che la carica si muova di un moto traslatorio uniforme, e si cerchi il campo, che ne è generato, stazionario rispetto a un sistema di assi mobili, paralleli agli assi coordinati fissi, e invariabilmente connessi con la carica μ .

Se si cerca di risolvere questo problema mediante la teoria dei potenziali ritardati, si trova come contributo al potenziale elettrostatico dovuto allo strato s (supposto dapprima soltanto coibente) un potenziale ritardato di strato semplice, dato da una formola completamente analoga alla (IV)^{bis}; la ricerca invece del contributo portato da s al potenziale vettore si riduce alla risoluzione nella regione $z \geq 0$ di un sistema di equazioni differenziali che io sono riuscito a trattare nel solo caso di $h < 0$, mentre il problema fisico corrisponde invece al caso di $h > 0$. Mi sembrerebbe poi affrettato il cercare di integrare per approssimazione il problema, perchè ciò potrebbe essere causa di errore; e altrettanto poco sicuro mi sembra il metodo, cui accennammo in fine del numero 5.

Lo studio completo e rigoroso di questa questione potrà forse portare a un perfezionamento, o a una revisione della teoria.

Matematica. — *Sul problema di Cauchy per le equazioni a caratteristiche reali e distinte.* Nota del dott. EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio U. DINI.

1. Sia un'equazione alle derivate parziali di ordine n in due variabili indipendenti

$$(1) \quad F(xyz \, p_{10} \, p_{01} \dots p_{n0} \, p_{n-11} \dots p_{0n}) = 0 \quad \left(p_{ik} \equiv \frac{\partial^{i+k} z}{\partial x^i \partial y^k} \right);$$

si dice che in un campo \mathcal{A} dell' S_m in cui sono coordinate $x, y, z, p_{10}, \dots, p_{0n}$, essa è a *caratteristiche reali e distinte*, quando le radici $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ dell'equazione

$$(2) \quad P_{r0} \alpha^n + P_{n-11} \alpha^{n-1} + \dots + P_{0n} = 0 \quad \left(P_{ik} \equiv P_{ik}(xyz, \dots, p_{0n}) \equiv \frac{\partial F}{\partial p_{ik}} \right)$$

sono in \mathcal{A} tutte reali e distinte. Ricordiamo che, data una superficie $z = z(xy)$, ad essa si può fare corrispondere una superficie \mathcal{A} dell' S_m , col porre $p_{ik} = \frac{\partial^{i+k} z}{\partial x^i \partial y^k}$; e data sopra la superficie una curva, ad essa si può far corrispondere nell' S_m una curva, attribuendo a p_{ik} i valori corrispondenti per la superficie. Le superficie e le curve di S_m così ottenute non sono generali; le chiameremo superficie \mathcal{A} e curve Γ ⁽¹⁾.

Il problema di Cauchy, enunciato precisamente, è allora il seguente: data una curva Γ di S_m soddisfacente (1) e tale che, posto $\frac{dy}{dx} = -\alpha$, in nessun punto di essa sia soddisfatta la (2), trovare una superficie \mathcal{A} soddisfacente ad (1) e che passi per la curva Γ . Io mi propongo di dimostrare che, pur restando dal punto di vista delle funzioni di variabile reale, se in un intorno \mathcal{A} di Γ l'equazione (1) ha caratteristiche reali e distinte, il problema di Cauchy è risolubile ed ammette una sola soluzione ⁽²⁾.

(1) Perchè una superficie di S_m sia una superficie \mathcal{A} occorre e basta che x ed y si possano prendere come variabili indipendenti su essa e che sia $p_{ik} = \frac{\partial^{i+k} z}{\partial x^i \partial y^k}$; perchè una curva di S_m sia una curva Γ occorre e basta che sia $dz = p_{10} dx + p_{01} dy$, $dp_{ik} = p_{i+1k} dx + p_{ik+1} dy$ ($i+k \leq n-1$), i differenziali essendo presi rapporto al parametro che individua i punti della curva.

(2) Si può dire che sin qui il problema non è mai stato studiato dal punto di vista delle funzioni di variabile reale altro che nel caso in cui l'equazione sia *lineare nelle derivate di ordine massimo, a coefficienti funzioni di x ed y soltanto*: possiamo dire nel caso delle *caratteristiche fisse*. Anche per le equazioni di secondo ordine nulla si conosce all'infuori di questo caso appunto, che fu studiato dal Picard nella celebre Memoria del Journal de Mathématiques, 1890. Maggiori indicazioni bibliografiche si trovano nelle mie Note che saranno tosto citate.

Mi fonderò sul teorema analogo che ho dimostrato per le equazioni lineari in due Note pubblicate nei Rendiconti dell'Istituto Lombardo ⁽¹⁾.

2. Premettiamo un'osservazione generale. Si può con una trasformazione delle coordinate x, y e della funzione incognita z fare in modo che la curva iniziale Γ sia determinata dalle equazioni

$$(3) \quad x = z = p_{10} = p_{01} = \dots = p_{n0} = p_{n-11} = \dots = p_{0n} = 0:$$

in altri termini, che siano assegnati i valori iniziali per z e le sue derivate nei punti di un tratto dell'asse delle y , e che questi siano tutti nulli ⁽²⁾. Il campo \mathcal{A} si potrà allora immaginare limitato dalle disuguaglianze

$$(4) \quad [|x|, |y|] < d_1, \quad [|z|, |p_{ik}|] < d_2 \quad (i + k \leq n);$$

e si può supporre, per comodità, $d_1 < 1$.

L'ipotesi che Γ non soddisfaccia mai (2) si traduce allora nell'altra che $P_{n0}(0y0 \dots 0) \neq 0$, od anche che tutte le radici $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$ di (2) siano finite: potremo supporre quindi che lo stesso avvenga in tutto il campo \mathcal{A} . Noi supporremo che in \mathcal{A} si abbia sempre $\varrho_1 < |P_{n0}| < \varrho_2$, e che del pari si abbia $|\alpha_i| < M$. Infine l'ipotesi che l'equazione sia a caratteristiche distinte ci dice che in \mathcal{A} le quantità $\frac{1}{|\alpha_i - \alpha_j|}$ non diverranno mai superiori ad una conveniente quantità μ .

Ciò posto, è facile vedere che, innalzando convenientemente l'ordine dell'equazione, si può sempre ridurre l'equazione medesima ad una particolare forma, lineare nelle derivate di ordine massimo, con coefficienti funzioni di x, y, z e di un certo numero di derivate di ordine inferiore ⁽³⁾. Si scelgano invero $n + 1$ numeri arbitrari $\alpha_{n+1}, \alpha_{n+2}, \dots, \alpha_{2n+1}$, sottoposti alle sole condizioni di essere inferiori in modulo al numero M e tali che in tutto \mathcal{A} si abbia ancora $\frac{1}{|\alpha_i - \alpha_{n+j}|} < \mu, \frac{1}{|\alpha_{n+h} - \alpha_{n+k}|} < \mu$.

Se noi deriviamo (totalmente) il primo membro di (1) secondo la direzione di coefficiente angolare α_{n+1} , considerando la z quale funzione di x ed y , otteniamo per z un'equazione lineare di ordine $n + 1$:

$$(5) \quad P_{n0} p_{n+10} + (P_{n-11} - \alpha_{n+1} P_{n-22}) p_{n1} + \dots + (P_{0n} - \alpha_{n+1} P_{1n-1}) p_{1n} - \\ - \alpha_{n+1} P_{0n} p_{0n+1} - f(xyz p_{10} p_{01} \dots p_{n0} \dots p_{0n}) = 0;$$

ed è ben noto che il problema di Cauchy per l'equazione (1) e coi dati iniziali (3) è equivalente al problema di Cauchy per l'equazione (5), quando

⁽¹⁾ E. E. Levi, *Sul problema di Cauchy per le equazioni lineari in due variabili a caratteristiche reali*, Rendiconti dell'Istituto Lombardo, Nota I (§ I-III), Nota II (§ IV-VI) (1907-1908); citerò queste due Note con (L_1) ed (L_2) .

⁽²⁾ Cfr. per maggiori particolari (L_1) , § I, e (L_2) , § VI.

⁽³⁾ Analoga trasformazione è usata in (L_2) § V.

per dati iniziali si assumano ancora le (3) e si determinino i valori iniziali delle derivate di ordine $n+1$ per modo che siano compatibili colle (3) medesime e colla (5).

Sull'equazione (5) si può procedere come sull'equazione (1), derivando totalmente secondo la direzione di coefficiente angolare α_{n+2} , e poi secondo quelle corrispondenti ad $\alpha_{n+3} \dots \alpha_{2n+1}$: otterremo così un'equazione di ordine $2n+1$, in cui le derivate di ordine $2n+1$ compaiono linearmente con coefficienti funzioni di x, y, z e delle derivate di z di ordine $\leq n$ soltanto, e tale di più che le radici dell'equazione delle caratteristiche siano le medesime $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ della (1) e le costanti $\alpha_{n+1}, \alpha_{n+2}, \dots, \alpha_{2n+1}$. E si noti che senza affatto modificare la forma dell'equazione, noi potremo poi supporre che i valori iniziali sull'asse delle y per la z e le sue derivate fino all'ordine $2n+1$ siano precisamente ancora lo zero, poichè basta perciò sostituire alla z la funzione $z+u$, u essendo una funzione che soddisfa alle medesime condizioni iniziali cui dovrebbe soddisfare la z .

Risulta chiaro che affinchè si possa procedere ai calcoli precedenti occorre che la funzione F che compare nel primo membro di (1) ammetta le derivate dei primi $n+1$ ordini rapporto a tutte le variabili da cui essa dipende esplicitamente. Noi ammetteremo di più che la funzione F ammetta in \mathcal{A} tutte le derivate fino all'ordine $n+2$ rispetto alle variabili x, y, z, \dots, p_{0n} ; ne seguirà che nell'equazione di ordine $2n+1$, dedotta da (1) come sopra si disse, la parte del primo membro che è indipendente dalle derivate di ordine $2n+1$ ammette le derivate parziali prime rispetto a tutte le le variabili da cui dipende esplicitamente. Invece i coefficienti delle derivate di ordine $2n+1$ essendo combinazioni lineari a coefficienti costanti di $P_{n0}, P_{n-11}, \dots, P_{0n}$ ammetteranno tutte le derivate parziali dei primi $n+2$ ordini. Lo stesso varrà per le radici $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n$ dell'equazione delle caratteristiche. Siccome P_{n0} è in \mathcal{A} sempre $> q_1$ in modulo, potremo anche dividere per P_{n0} : il coefficiente di p_{2n+10} è allora l'unità.

3. Riponiamo n al luogo di $2n+1$, ed enunciamo di nuovo chiaramente tutte le ipotesi che per quanto precede si possono intendere soddisfatte.

Ci limiteremo dunque a studiare equazioni del tipo:

$$(6) \quad p_{n0} + P_{n-11} p_{n-11} + \dots + P_{0n} p_{0n} = f(xyz p_{10} p_{01} \dots p_{n-10} \dots p_{0n-1})$$

dove $P_{ik} \equiv P_{ik}(xyz, p_{10} p_{01} \dots p_{v0} p_{v-11} \dots p_{0v})$ con v tale che $2v+1 \leq n$. E supponiamo che l'equazione

$$(7) \quad \alpha^n + P_{n-11} \alpha^{n-1} + \dots + P_{0n} = 0$$

abbia v radici $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_v$ funzioni di $x, y, z, p_{10} \dots p_{0v}$ e le residue $\alpha_{v+1}, \alpha_{v+2}, \dots, \alpha_n$ costanti. Il campo \mathcal{A} di S_m sarà dato dalle disuguaglianze

$$(8) \quad [|x|, |y|] < d_1 < 1, \quad [|z|, |p_{ik}|] < d_2 \quad (i+k \leq n-1),$$

dove $P_{0,lm} \equiv P_{lm}(xy0 \dots 0)$, $P_{i,lm} \equiv P_{lm}(xy z_i p_{i,10} \dots p_{i,0v})$. Dimostreremo che per le ipotesi fatte le z_i successive ammettono tutte le derivate dei primi n ordini, e convergono ad una funzione z la quale soddisfa alle condizioni iniziali, ammette le derivate dei primi $n - 1$ ordini e soddisfa a (6). Naturalmente quest'ultima affermazione deve intendersi nel senso che, costrutte le P_{lm} (il che è possibile poichè z ammette le derivate dei primi $n - 1 > v$ ordini), esiste ancora quella particolare derivata n^{esima} di z che si ha considerando il primo membro di (6) come un unico simbolo operatorio, e che questo ha il valore del secondo membro. Quando (6) provenga da una equazione di ordine inferiore ad n per la via indicata al n. 2, si potrà dire che la z soddisfa all'equazione primitiva.

Vale la pena di notare come il sistema (11) che determina le successive approssimazioni non si trova nelle condizioni in cui comunemente si applica il metodo del Picard, poichè le varie equazioni differiscono per il mutare del termine noto non solo, ma anche perchè mutano i coefficienti delle derivate di ordine massimo. In questo si deve cercare la ragione delle differenze che compariranno nel dedurre la convergenza delle funzioni z_i ad un limite in confronto col metodo che ordinariamente si tiene (¹).

4. Distingueremo la dimostrazione in due parti: 1° dimostrazione dell'esistenza delle soluzioni delle successive equazioni (11); 2° dimostrazione della convergenza ad un limite.

Si osservi che le (11) sono tutte lineari: e che ogni volta che sia dimostrato che in un certo campo δ' di valori di xy esiste la funzione z_{i-1} ed ha le derivate dei primi n ordini, e sia essa che le sue derivate di ordine $\leq n - 1$ soddisfanno alle (8), la i^{esima} equazione delle (11) si può costruire, ed è tale che ad essa si può applicare il teorema del § V di (L₂) facendovi $g = 1$, $M = M$, $\mathcal{N}_0 = 0$ e $\mu = \mu$. Infatti dalle ipotesi fatte su z_{i-1} segue che le prime v radici $\alpha_{i-1,1}$, $\alpha_{i-1,2}$, ..., $\alpha_{i-1,v}$ dell'equazione delle caratteristiche corrispondente alla i^{esima} equazione (11), le quali sono le sole che non siano delle costanti, ammetteranno tutte le derivate dei primi v ordini e che queste saranno tutte inferiori ad M : basti ricordare che queste *dipendono solo dalle derivate di ordine $\leq 2v \leq n - 1$ di z_{i-1}* . Inoltre la funzione $f_{i-1}(xy)$ ammetterà le derivate prime; onde intanto risulta evidente che si può fare $g = 1$, $M = M$, $\mu = \mu$ (²). Infine, siccome nelle equazioni (11) mai non compaiono termini di ordine $n - 1$, avremo $\mathcal{N}_1 = 0$.

(¹) Si noti in particolare ad es. che per potere determinare la convergenza delle z_i e delle loro derivate di ordine $n - 1$ occorre dimostrare l'esistenza delle derivate di ordine n delle z_i e trovare per esse una conveniente limitazione.

(²) Si noti come qui abbia efficacia la grande economia delle ipotesi da me introdotta nel teorema citato. Ove non fosse dimostrato in quel luogo che perchè la soluzione di un'equazione lineare di ordine n ammetta le derivate di ordine $n + g - 1$ è sufficiente che: 1° tutte le α ammettano le derivate dei primi g e ordini; 2° che le α si possano ordinare in modo che α_i ammetta le derivate di ordine $\leq i$ e, l'innalzare

Se noi quindi supponiamo che il campo δ' in cui si è ammessa l'esistenza della z_{i-1} sia un rombo avente la diagonale sull'asse delle y ed i lati paralleli alle rette di coefficiente angolare $+M$ e $-M$, l' i esima equazione (11) determinerà, in virtù del teorema citato, nel campo δ' medesimo una soluzione z_i che si annulla sull'asse delle y , ed ammette tutte le derivate di ordine n . E, se si potrà accertare, mediante le limitazioni assegnate a z_i dal teorema medesimo, che la z_i soddisfaccia ancora alle (8) come la z_{i-1} , si potrà anche costruire la $(i+1)$ esima di queste equazioni e da questa determinare z_{i+1} , e così procedere. Ma conviene notare che i numeri $x_n, x_n^{(1)}$ che compaiono in quel teorema essendo funzioni di n, M, \mathcal{M}_1, μ soltanto non varieranno affatto al passare da una equazione alla successiva per quanto varii la forma dell'equazione medesima.

Andiamo dunque a trovare un campo in cui tutte le z_i successive soddisfacciano a queste condizioni.

Intanto dalla prima delle (11) risulta senz'altro, applicando il teorema citato col porre $F = F_1 = \Phi, t = t_1 = 0$, che nel campo δ_1 , costituito dal massimo rombo contenuto in δ il quale ha una diagonale sull'asse delle y ed i lati paralleli alle rette di coefficiente angolare $+M$ e $-M$, essa determina una funzione z_1 tale che

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} |z_1| < x_n \Phi |x|^n, [p_{1,10}|, |p_{1,01}|] < x_n \Phi |x|^{n-1}, \dots \\ \dots [p_{1,n-10}|, |p_{1,n-21}|, \dots, |p_{1,0n-1}|] < x_n \Phi |x|, \\ [p_{1,n0}|, |p_{1,n-11}|, \dots, |p_{1,0n}|] < x_n^{(1)} \Phi [1 + |x|]. \end{array} \right.$$

Prendiamo in δ_1 un campo δ' che sia ancora un rombo colla diagonale sull'asse delle y e coi lati paralleli alle rette di coefficiente angolare $+M$ e $-M$, e tale che in esso si abbia

$$(13) \quad x_n \Phi |x| < d_2,$$

e quindi a fortiori $x_n \Phi |x|^i < d_2$ ($1 \leq i \leq n$). Allora z_1 soddisfa per (12) a tutte le proprietà richieste sopra, e quindi la seconda delle (11) determina in δ' la z_2 . Ma per (10) e (12) si ha, osservando che $|x| < d_1 < 1, 1 + |x| < 2$,

$$(14) \quad |f_1(xy)| < \Phi, \quad \left[\left| \frac{\partial f_1}{\partial x} \right|, \left| \frac{\partial f_1}{\partial y} \right| \right] < 2\sigma x_n^{(1)} \Phi.$$

Quindi applicando il nostro teorema alla seconda delle (11) col farvi $F = \Phi, F_1 = 2\sigma x_n^{(1)} \Phi, t = t_1 = 0$ otterremo che z_2 soddisfa alle limitazioni

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} |z_2| < x_n \Phi |x|^n, [p_{2,10}|, |p_{2,01}|] < x_n \Phi |x|^{n-1} \dots \\ \dots [p_{2,n-10}|, |p_{2,n-21}|, \dots, |p_{2,0n-1}|] < x_n \Phi |x|, \\ [p_{2,n0}|, |p_{2,n-11}|, \dots, |p_{2,0n}|] < x_n^{(1)} \Phi (2\sigma x_n^{(1)} |x| + 1) < \\ < 2x_n^{(1)} \cdot 2\sigma x_n^{(1)} \cdot \Phi, \end{array} \right.$$

poichè si può sempre supporre $2\sigma x_n^{(1)} > 1$.

L'ordine dell'equazione come si fece al n. 2 non avrebbe avuto alcuna efficacia, e non avremmo potuto affatto procedere nel modo che qui teniamo.

Quindi, ricordando l'ultima delle (12), si avrà

$$|\psi_1(xy)| < M \kappa_n \Phi(m_1 + n m_2 \kappa_n^{(1)} \Phi(1 + |x|) |x|^{n-v-1}) |x|;$$

od anche più brevemente,

$$(22) \quad |\psi_1(xy)| < A \Phi |x|,$$

dove si è chiamato A un numero tale che

$$(23) \quad A > (m_1 + 2n m_2 \kappa_n^{(1)} \Phi) M \kappa_n.$$

Segue dalla prima delle (18) applicando il solito teorema relativo alle equazioni lineari di (L_2) § V, col farvi $F = A \Phi$, $\iota = 1$ che in δ' è

$$(24) \quad |\zeta_1| < \frac{1}{2} \kappa_n A \Phi |x|^{n+1}, [\pi_{1,10}|, |\pi_{1,01}|] < \frac{1}{2} \kappa_n A \Phi |x|^n \dots \\ \dots [\pi_{1,n-10}|, \dots, |\pi_{1,0n-1}|] < \frac{\kappa_n}{2} A \Phi |x|^2;$$

mentre, pure sapendo che le derivate n^{esime} di $\zeta_1 = z_2 - z_1$ esistono poichè esistono le derivate n^{esime} di z_2 e di z_1 , non possiamo concludere nulla relativamente ad esse dall'equazione (18), perchè non abbiamo provato che $\psi_1(xy)$ abbia le derivate prime.

Da (24) si trae ancora

$$|f_2(xy) - f_1(xy)| < m_1 M \frac{\kappa_n A \Phi}{2} |x|^2, |P_{1,im} - P_{2,im}| < m_2 M \frac{\kappa_n A \Phi}{2} |x|^{n-v+1}.$$

E quindi per le (15) si avrà

$$|\psi_2(xy)| < \frac{M \kappa_n \Phi A}{2} (m_1 + 2m_2 n \kappa_n^{(1)} \Phi \cdot 2\sigma \kappa_n^{(1)} |x|^{n-v}) |x|^2.$$

E da questa se si suppone che il campo δ' soddisfaccia oltre che a (13) anche alla nuova limitazione

$$(25) \quad 2\sigma \kappa_n^{(1)} |x| < 1,$$

si deduce

$$(26) \quad |\psi_2(xy)| < \frac{A^2}{2} \Phi |x|^2.$$

Ed oramai basterà continuare a ripetere questo stesso procedimento, sempre tenendo conto delle limitazioni (17) ed osservando la condizione (25). E si dedurrà in generale che per le funzioni ζ_i successivamente determinate dalle (18), valgono le

$$(27) \quad |\zeta_i| < \kappa_n A^i \Phi \frac{1}{(i+1)!} |x|^{n+i}, [\pi_{i,10}|, |\pi_{i,01}|] < \kappa_n A^i \Phi \frac{1}{(i+1)!} |x|^{n+i-1} \dots \\ \dots [\pi_{i,n-10}|, \dots, |\pi_{i,0n-1}|] < \kappa_n A^i \Phi \frac{1}{(i+1)!} |x|^{i+1}.$$

E da queste relazioni segue senz'altro che nel campo δ' che soddisfa alle limitazioni (13) e (25) le funzioni $z_i = z_1 + \sum_1^i \zeta_i$ e le loro derivate di ordine $\leq n-1$ convergono uniformemente ad una funzione z ed alle derivate di essa dei primi $n-1$ ordini, e questa funzione z soddisferà alle limitazioni (8). Segue allora, ricordando sempre che la $f(xyz \dots p_{0n-1})$ ammette, quando z soddisfa ad (8), derivate parziali inferiori in modulo ad M , che le funzioni $f_1(xy), f_2(xy) \dots$ convergono uniformemente alla funzione $f(xyz, \dots, p_{0n-1})$; e quindi ancora, in virtù delle medesime equazioni (11), che anche la successione dei primi membri $p_{i,n_0} + \sum P_{i,lm} p_{i,lm}$ delle (11) convergono uniformemente ad un limite. Ma noi sappiamo che anche le $P_{i,lm}$ convergono uniformemente alle funzioni $P_{lm}(xyz, \dots, p_{0n})$, quindi converge uniformemente anche la successione di funzioni $p_{i,lm} + \sum P_{lm} p_{i,lm}$ e converge a $f(xyz p_{10} \dots p_{0n-1})$; e quindi, pur non potendo affermare l'esistenza delle derivate di ordine n di z , si può affermare che ha senso per z il primo membro di (4) interpretato come un unico simbolo derivatorio di ordine n : e che in tale accezione la z soddisfa all'equazione (4) medesima.

6. Se si ritorna alla forma primitiva dell'equazione proposta, all'equazione (1), noi possiamo dire che nelle ipotesi fatte al n. 2 la z esiste ed ammette le derivate dei primi $2n$ ordini. Se si volesse che z avesse le derivate di ordine $2n+h$, basterebbe procedere ancora oltre col metodo detto al n. 2 e da (1) passare ad una equazione di ordine $2n+h+1$.

7. Tralascio oramai di insistere sul teorema di unicità corrispondente al teorema di esistenza sopra dimostrato. La dimostrazione per approssimazioni successive data sopra vale con procedimenti noti anche per dimostrare il teorema di unicità ⁽¹⁾.

Od anche si potrebbe dedurre il teorema di unicità dal teorema analogo relativo alle equazioni lineari dato in (L_1) ed (L_2) seguendo il metodo esposto dall'Hadarnard nella Nota I delle *Leçons sur la propagation des ondes* ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Cfr. ad es Goursat, *Cours d'Analyse*, tomo II, pag. 372.

⁽²⁾ Hadarnard, *Leçons sur la propagation des ondes* etc., pp. 352 e sg.

Matematica. — *I teoremi d'esistenza per gl'integrali di una equazione differenziale lineare ordinaria soddisfacenti ad una nuova classe di condizioni.* Nota del dott. MAURO PICONE, presentata dal Socio U. DINI.

Si abbia l'equazione differenziale lineare ordinaria:

$$y^{(n)} = p_1(x) y^{(n-1)} + \dots + p_{n-1}(x) y' + p_n(x) y + f(x);$$

i risultati del Fredholm sulle equazioni integrali lineari ⁽¹⁾ offrono il modo di stabilire i teoremi d'esistenza per gli integrali di una tale equazione soddisfacenti ad una nuova ed estesissima classe di condizioni, come pure alle condizioni ai limiti fin qui considerate, nella sola ipotesi che i coefficienti $p_i(x)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) e il termine noto $f(x)$ siano finiti e continui. Ciò appunto ci proponiamo di mostrare colla presente Nota ⁽²⁾.

§ 1. — La funzione di Green.

Siano a e b due punti, al finito, del tratto in cui la funzione $\varphi(x)$ è finita e continua; punti che potranno anche essere gli estremi di quel tratto quando esso sia finito. Vogliamo costruire una soluzione dell'equazione:

$$(1) \quad y^{(n)} = \varphi(x),$$

che soddisfi alle n condizioni lineari:

$$(2) \quad \sum_{k=1}^{k=n} \int_a^b a_{ik}(\tau) y^{(k-1)}(\tau) d\tau = l_i \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Supponiamo le $a_{ik}(\tau)$ funzioni di τ assegnate, integrabili nel tratto (a, b) e le l_i quantità pur esse assegnate.

Noi consideriamo, nella presente Nota, le condizioni (2), ma risulterà ben evidente che i metodi da noi seguiti possono, senza modificazione alcuna, essere applicati alle condizioni, fin qui esclusivamente considerate, secondo le quali, supposto $k_1 + k_2 + \dots + k_v = n$, in v punti t_1, t_2, \dots, t_v di (a, b) sono dati, rispettivamente, i valori di k_1 , di k_2, \dots , di k_v delle funzioni:

$$(3) \quad y, y', \dots, y^{(n-1)},$$

⁽¹⁾ Acta Mathematica, Bd. 27.

⁽²⁾ Debbo al mio amico dott. Eugenio Elia Levi l'incitamento a considerare la questione qui posta dal punto di vista dal quale, nella presente Nota, viene considerata.

e, più generalmente, a quelle secondo le quali sono date n combinazioni lineari c_1, c_2, \dots, c_n dei valori che, rispettivamente, k_1 delle funzioni (3) prendono in h_1 punti di (a, b) , k_2 delle funzioni (3) prendono in h_2 punti di (a, b) , ..., k_n delle funzioni (3) prendono in h_n punti di (a, b) .

Supponiamo in primo luogo nelle (2) le l_i tutte nulle, in guisa che le condizioni imposte ad una soluzione della (1) siano:

$$(4) \quad \sum_{k=1}^{k=n} \int_a^b a_{ik}(\tau) y^{(k-1)}(\tau) d\tau = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Definiamo la funzione $g(x, \xi)$ col porre, per ogni valore di x :

$$g(x, \xi) = \frac{(x - \xi)^{n-1}}{(n-1)!} \quad \text{per } \xi \leq x$$

$$g(x, \xi) = 0 \quad \text{per } \xi \geq x.$$

La $g(x, \xi)$, considerata rispetto a ξ (rispetto a x) è funzione finita e continua insieme alle sue prime $n-2$ derivate, mentre la sua $(n-1)^{ma}$ derivata ha una discontinuità nel punto x (nel punto ξ), ed è:

$$\left[\frac{\partial^{n-1} g(x, \xi)}{\partial \xi^{n-1}} \right]_{\xi=x-0} - \left[\frac{\partial^{n-1} g(x, \xi)}{\partial \xi^{n-1}} \right]_{\xi=x+0} = (-1)^{n-1}$$

$$\left[\frac{\partial^{n-1} g(x, \xi)}{\partial x^{n-1}} \right]_{x=\xi+0} - \left[\frac{\partial^{n-1} g(x, \xi)}{\partial x^{n-1}} \right]_{x=\xi-0} = 1.$$

L'integrale generale della (1) è definito dall'eguaglianza:

$$(5) \quad y(x) = \int_a^b \varphi(\xi) g(x, \xi) d\xi + c_n x^{n-1} + c_{n-1} x^{n-2} + \dots + c_2 x + c_1,$$

dove c_1, c_2, \dots, c_n sono le n costanti arbitrarie ⁽¹⁾.

Poniamo:

$$(jk) = (j-1)(j-2) \dots (j-k-1),$$

si avrà:

$$y^{(k-1)} = \int_a^b \varphi(\xi) \frac{\partial^{k-1} g(x, \xi)}{\partial x^{k-1}} d\xi + \sum_{j=k}^{j=n} (jk) c_j x^{j-k}.$$

Perciò le condizioni (4) si traducono nelle seguenti n equazioni lineari fra le c_1, c_2, \dots, c_n :

$$(6) \quad \sum_{k=1}^{k=n} \int_a^b a_{ik}(\tau) \sum_{j=k}^{j=n} (jk) c_j \tau^{j-k} d\tau = - \sum_{k=1}^{k=n} \int_a^b \varphi(\xi) d\xi \int_a^b a_{ik}(\tau) \frac{\partial^{k-1} g(\tau, \xi)}{\partial \tau^{k-1}} d\tau$$

$$(i = 1, 2, \dots, n).$$

(¹) Sebbene $\frac{\partial^{n-1} g(x, \xi)}{\partial x^{n-1}}$ sia discontinua nel punto ξ è facilissimo vedere che è sempre:

$$\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \int_a^b \varphi(\xi) g(x, \xi) d\xi = \int_a^b \varphi(\xi) \frac{\partial^{n-1} g(x, \xi)}{\partial x^{n-1}} d\xi = \int_a^x \varphi(\xi) d\xi.$$

Il coefficiente di c_k nelle i^{ma} equazione è:

$$\sum_{j=1}^{j=k} (kj) \int_a^b a_{ij}(\tau) \tau^{k-j} d\tau.$$

Le equazioni (4) saranno dunque soddisfatte da uno e da un sol sistema di valori per le c_1, c_2, \dots, c_n , nell'ipotesi che risulti:

$$(7) \quad \begin{vmatrix} \int_a^b a_{11}(\tau) d\tau & \dots & \sum_{j=1}^{j=n} (nj) \int_a^b a_{1j}(\tau) \tau^{n-j} d\tau \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \int_a^b a_{n1}(\tau) d\tau & \dots & \sum_{j=1}^{j=n} (nj) \int_a^b a_{nj}(\tau) \tau^{n-j} d\tau \end{vmatrix} \neq 0.$$

Ben chiaramente, nell'ipotesi (7), risulterà:

$$c_k = \int_a^b \varphi(\xi) g_k(\xi) d\xi,$$

dove $g_k(\xi)$ sono polinomî di grado $n-1$ in ξ i cui coefficienti sono espressi, in modo che non ci importa di determinare, razionalmente per mezzo delle quantità:

$$\int_a^b a_{ik}(\tau) \tau^i d\tau \quad \left(\begin{matrix} i, k = 1, 2, \dots, n \\ i = 0, 1, \dots, n-1 \end{matrix} \right).$$

Nell'ipotesi che le condizioni (4) soddisfino alla (7), esiste dunque uno ed un solo integrale della (1) verificante le condizioni (4) e, come si deduce dalla (5), esso è definito dall'eguaglianza:

$$y(x) = \int_a^b \varphi(\xi) g(x, \xi) d\xi + \sum_{k=1}^{k=n} x^{k-1} \int_a^b \varphi(\xi) g_k(\xi) d\xi,$$

cioè dalla:

$$(8) \quad y(x) = \int_a^b \varphi(\xi) \left[g(x, \xi) + \sum_{k=1}^{k=n} x^{k-1} g_k(\xi) \right] d\xi.$$

Dopo ciò, definiamo la funzione $G(x, \xi)$ delle due variabili x e ξ col porre:

$$G(x, \xi) = g(x, \xi) + \sum_{k=1}^{k=n} x^{k-1} g_k(\xi),$$

la $G(x, \xi)$ è un polinomio di grado $n-1$ sia rispetto ad x che rispetto a ξ , per ogni valore della x (della ξ) è in (a, b) funzione finita e continua della ξ (della x) insieme alle sue prime $n-2$ derivate, mentre la sua derivata $(n-1)^{ma}$ ha una discontinuità nel punto x (nel punto ξ), è:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^{n-1} G(x, \xi)}{\partial \xi^{n-1}} \right]_{\xi=x-0} - \left[\frac{\partial^{n-1} G(x, \xi)}{\partial \xi^{n-1}} \right]_{\xi=x+0} &= (-1)^{n-1} \\ \left[\frac{\partial^{n-1} G(x, \xi)}{\partial x^{n-1}} \right]_{x=\xi+0} - \left[\frac{\partial^{n-1} G(x, \xi)}{\partial x^{n-1}} \right]_{x=\xi-0} &= 1. \end{aligned}$$

Considerando la (8) si perviene al risultato:

Posto:

$$y(x) = \int_a^b \varphi(\xi) G(x, \xi) d\xi,$$

la funzione $y(x)$ così definita soddisfa alla (1) e alle condizioni (4) nell'ipotesi (7), ed è l'unica.

Chiameremo la $G(x, \xi)$, la funzione di Green relativa alle condizioni (4).

Si voglia infine costruire un integrale della (1) soddisfacente alle condizioni (2), supposta sempre verificata la (7). Poichè è supposta verificata la (7) esisterà uno ed un sol polinomio in x di grado $n - 1$, soddisfacente alle (2), diciamolo $g(x)$. Allora la funzione $y(x)$ definita dall'eguaglianza:

$$y(x) = g(x) + \int_a^b \varphi(\xi) G(x, \xi) d\xi,$$

soddisfa alla (1) e alle (2), ed è l'unica, poichè, supposto che $y(x)$ soddisfi alla (1) e alle (2), la differenza:

$$y(x) - \int_a^b \varphi(\xi) G(x, \xi) d\xi,$$

soddisfa all'equazione:

$$y^{(n)} = 0$$

e alle (2), sarà cioè un polinomio di grado $n - 1$ soddisfacente alle (2).

§ 2. — Un sistema di equazioni integrali lineari di Fredholm.

Dopo il § precedente siamo in grado di dare un criterio per decidere sull'esistenza di un integrale dell'equazione differenziale lineare ordinaria:

$$(9) \quad y^{(n)} = p_1(x) y^{(n-1)} + \dots + p_n(x) y + f(x),$$

soddisfacente alle condizioni (2) nell'ipotesi (7), supposte le $p_i(x)$ e $f(x)$ finite e continue in (a, b) .

Diciamo $g(x)$ il polinomio in x di grado $n - 1$, che, nell'ipotesi (7), esiste ed è unico, verificante le (2) e $G(x, \xi)$ la funzione di Green relativa alle condizioni (4). Esista un integrale y della (9) soddisfacente alle (2), allora, pel § precedente si avrà:

$$y(x) = g(x) + \int_a^b [p_1(\xi) y^{(n-1)}(\xi) + \dots + p_n(\xi) y(\xi) + f(\xi)] G(x, \xi) d\xi,$$

cioè:

$$(10) \quad y(x) - \sum_{i=1}^{i=n} \int_a^b p_i(\xi) y^{(n-i)}(\xi) G(x, \xi) d\xi = g(x) + \int_a^b f(\xi) G(x, \xi) d\xi.$$

viceversa, se y_0, y_1, \dots, y_{n-1} è un sistema di soluzioni delle (12), ponendo:

$$y = y_0,$$

si ha:

$$y^{(k)} = y_k \quad (k = 1, 2, \dots, n-1),$$

come subito risulta osservando la forma, che per le (11), hanno le equazioni (12), mentre y soddisfa alla (9) e alle condizioni (2), come risulta, pel § precedente, dalla prima delle equazioni (12).

Ne ricaviamo che: *Il problema della determinazione degli integrali dell'equazione (9) soddisfacenti alle (2), nell'ipotesi (7), è perfettamente equivalente al problema della risoluzione del sistema di equazioni integrali lineari (12).*

Il sistema (12) à appunto un sistema di equazioni integrali lineari di Fredholm. Per cui non resta che a fare l'immediata applicazione dei risultati da Fredholm ottenuti nel già citato suo lavoro, per ottenere i criteri che volevamo.

Consideriamo, insieme all'equazione (9), l'equazione:

$$(13) \quad y^{(n)} = \lambda [p_1(x) y^{(n-1)} + \dots + p_n(x) y] + f(x),$$

contenente il parametro arbitrario λ , di cui considereremo valori reali o complessi. Valendosi dei risultati del Fredholm *si potrà costruire una trascendente intera $D(\lambda)$ i cui zeri:*

$$(14) \quad \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_v, \dots$$

sono quei soli valori di λ per cui non esisterà un integrale della (13) verificante le (2) con le l_i affatto arbitrarie ⁽¹⁾. Per ogni altro valore di λ esisterà uno ed un solo integrale soddisfacente, comunque siano le l_i , alle (2). Per cui: Condizione necessaria e sufficiente perchè la (9) ammetta uno ed un solo integrale soddisfacente alle (2), supposte le l_i affatto arbitrarie, è che sia:

$$D(1) \neq 0.$$

I valori (14) li potremo chiamare *i valori eccezionali del parametro λ relativi all'equazione (13) e alle condizioni (2).*

Dai risultati del Fredholm si trae anche che:

Per ogni valore eccezionale λ_v di λ esistono integrali dell'equazione:

$$(15) \quad y^{(n)} = \lambda [p_1(x) y^{(n-1)} + \dots + p_n(x) y],$$

non identicamente nulli in (a, b) , soddisfacenti alle (4), e viceversa, se ciò è possibile, λ è un valore eccezionale.

Nella (15) e nella (13) λ abbia un valore eccezionale λ_v , supposto che i siano gli integrali linearmente indipendenti dalla (15) verificanti le (4),

⁽¹⁾ Sottintendiamo sempre l'ipotesi (7).

perchè esistano integrali della (13) verificanti la (2), debbono le l_1, \dots, l_n soddisfare a i relazioni lineari, nel lavoro del Fredholm effettivamente costruite, se l_1, \dots, l_n , soddisfano a quelle i relazioni, gli integrali della (13) verificanti le (2) dipendono linearmente da i costanti arbitrarie.

Osserveremo, infine, che la teoria precedente può, senz'altro, anche applicarsi all'ottenimento d'un criterio per decidere sull'esistenza di m funzioni y_1, y_2, \dots, y_m soddisfacenti al sistema di equazioni differenziali lineari:

$$(16) \quad y_i^{(n_i)} = \sum_{k=1}^{k=m} \sum_{l=1}^{l=n_k} p_{ikl}(x) y_k^{(n_k-l)} + f_i(x) \quad (i = 1, 2, \dots, m),$$

con le condizioni per la y_i :

$$(17) \quad \sum_{\mu=1}^{\mu=n_i} \int_a^b a_{i\mu}(\tau) y_i^{(\mu-1)}(\tau) d\tau = l_{i\mu} \quad \left(\begin{matrix} i = 1, 2, \dots, m \\ \mu = 1, 2, \dots, n_i \end{matrix} \right).$$

Detta $G_i(x, \xi)$ la funzione di Green relativa alle condizioni (17) con le $l_{i1}, l_{i2}, \dots, l_{in_i}$ tutte nulle e $g_i(x)$ il polinomio di grado $n_i - 1$ soddisfacente alle (17), posto:

$$\begin{aligned} -p_{i, k, n_k-l}(\xi) \frac{\partial^j G_i(x, \xi)}{\partial x^j} &= f_{ijkl}(x, \xi) & \left(\begin{matrix} i = 1, 2, \dots, m \\ j = 0, 1, \dots, n_i - 1 \\ k = 1, 2, \dots, m \\ l = 0, 1, \dots, n_k - 1 \end{matrix} \right), \\ g_i(x) + \int_a^b f_i(x) \frac{\partial^j G_i(x, \xi)}{\partial x^j} d\xi &= \varphi_{ij}(x) \end{aligned}$$

per ogni sistema di soluzioni del sistema di equazioni integrali lineari nelle $n_1 + n_2 + \dots + n_i$ funzioni incognite $y_{ij}(x)$:

$$(18) \quad y_{ij}(x) + \sum_{k=1}^{k=m} \sum_{l=0}^{l=n_k-1} \int_a^b f_{ijkl}(x, \xi) y_{kl}(\xi) d\xi = \varphi_{ij}(x) \quad \left(\begin{matrix} i = 1, 2, \dots, m \\ j = 0, 1, \dots, n_i - 1 \end{matrix} \right),$$

si otterrà un sistema di soluzioni delle (16), ponendo:

$$y_1 = y_{10}, y_2 = y_{20}, \dots, y_n = y_{n0},$$

e viceversa, per ogni sistema di soluzioni delle (16), si otterrà un sistema di soluzioni delle (18), ponendo:

$$y_{ij} = y_i^{(j)}.$$

Anche in questo caso, dunque, si saprà costruire una trascendente intera $D(\lambda)$ per la quale la condizione:

$$D(1) \neq 0,$$

è necessaria e sufficiente per l'esistenza di uno ed un sol sistema di soluzioni delle (16) soddisfacenti alle (17) con le l_i , affatto arbitrarie e i cui zeri sono i soli valori di λ pei quali esistono soluzioni non identicamente nulle, del sistema:

$$y_i^{(n_i)} = \lambda \sum_{k=1}^{k=m} \sum_{l=1}^{l=n_k} p_{ikl}(x) y_k^{(n_k-l)},$$

soddisfacenti alle (17) con le l_i , tutte nulle.

Meccanica. — *Sulla instabilità dell'equilibrio di un sistema materiale in posizioni non isolate.* Nota del dott. L. SILLA, presentata dal Socio V. CERRUTI.

1. Consideriamo un sistema S di punti materiali, limitati nella loro mobilità da vincoli indipendenti dal tempo e soggetti a forze date, le quali derivino da una funzione U delle sole coordinate dei punti. Supposto che il sistema comporti due gradi di libertà e che S_0 ne rappresenti una posizione di equilibrio, esprimiamo tutte le coordinate dei punti mediante due variabili reali ed indipendenti q_1 e q_2 , scelte in guisa che esse siano nulle in S_0 , nella qual posizione si abbia pure $U = 0$. Si sa che la posizione di equilibrio S_0 è stabile se in S_0 la U è massima: è il teorema classico di Lejeune-Dirichlet. Ed è stato anche dimostrato, in numerosi casi particolari, il teorema reciproco del precedente, cioè se in S_0 la U non è massima, S_0 è una posizione di equilibrio instabile di S.

Ma l'instabilità dell'equilibrio può altresì verificarsi ancorchè U sia massima, purchè il massimo di U si avveri non soltanto nella posizione S_0 , corrispondente a $q_1 = 0, q_2 = 0$, ma in tutte le posizioni corrispondenti a valori di q_1 e q_2 definiti dall'equazione $U(q_1, q_2) = 0$. In questa Nota io mi propongo di analizzare appunto questo caso ⁽¹⁾ assai interessante d'instabilità, esponendone la teoria con un metodo molto semplice, il quale ci permetterà anche di offrire un criterio circa l'andamento della velocità dei punti del sistema col variare del tempo.

2. Sia

$$2T = Aq_1'^2 + 2Bq_1'q_2' + Cq_2'^2$$

la forza viva di S; A, B e C denotino funzioni di q_1 e q_2 finite e continue e derivabili entro il campo al quale si riferiscono i nostri ragionamenti. Le condizioni dinamiche del sistema dato si possono interpretare mediante

⁽¹⁾ Per quanto mi risulta, questo caso è stato segnalato soltanto dal sig. Hamel; Mathem. Annal., t. LVII, pag. 541.

il movimento di un punto sopra una superficie il cui elemento lineare sia dato da

$$ds^2 = A dq_1^2 + 2B dq_1 dq_2 + C dq_2^2.$$

L'equazione $U(q_1, q_2) = 0$ ci rappresenta allora una curva l situata sulla superficie: noi supporremo che, lungo l , la tangente e la curvatura varino con continuità e che la curvatura sia finita. Ogni punto di l è una posizione di equilibrio pel punto mobile, avendo noi ammesso che U sia massima sulla curva stessa. Ora è sempre possibile di trasformare le coordinate q_1 e q_2 in altre coordinate curvilinee x, y sulla superficie, tali che x ed y siano ortogonali e alla curva l , cioè $U(q_1, q_2) = 0$, corrisponda la linea $y = 0$. Basterà porre, ad esempio,

$$\begin{aligned} y &= U(q_1, q_2), \\ x &= F(q_1, q_2), \end{aligned}$$

dove F sia scelta convenientemente.

Entro una certa striscia σ , di ampiezza finita, e che comprenda nel suo interno la linea $x(y=0)$, la funzione U è supposta dappertutto negativa, mentre è nulla sulla linea x . Avuto riguardo, pertanto, alle enunciate proprietà della U , questa sarà del tipo

$$U = -\lambda(y) \cdot \mu(x, y),$$

dove $\lambda(y)$ è sempre nulla per $y=0$, cioè su x , ed è sempre positiva fuori della linea x ; $\mu(xy)$, sulla x , è nulla o infinita solo in un numero finito di punti, ma fuori di x è sempre positiva. Ammetteremo inoltre che, dentro σ , le funzioni λ e μ siano derivabili e che $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ sia ordinariamente finita. Si tratta di provare che ogni punto della linea x , in particolare il punto $x=0, y=0$ (ciò che non toglie affatto generalità alla quistione) è una posizione di equilibrio instabile, nel senso che precisiamo qui appresso.

Sia $O(x=0, y=0)$ una posizione di equilibrio d'un punto materiale, e siano x_0, y_0 e x'_0, y'_0 rispettivamente le coordinate iniziali e le componenti della velocità iniziale del punto, le quali in valore assoluto siano inferiori rispettivamente ad ε e h , essendo ε e h grandezze piccole ad arbitrio. Il punto, soggetto all'azione delle forze, provenienti dalla funzione U , e alle condizioni iniziali specificate, prenderà a muoversi: se per tutti i valori possibili di x_0, y_0 e di x'_0, y'_0 , scelti comunque ad arbitrio, purchè inferiori in valore assoluto ad ε e h , nel moto susseguente del punto avverrà che x, y , in valore assoluto, si conservino sempre inferiori ad η , quantità prefissata piccola a piacere, diremo che O è una posizione di equilibrio stabile. Se, invece, non per tutti, o per nessuno dei suddetti valori di x_0, y_0

e di x'_0, y'_0 si verificherà che le x, y si conservino inferiori ad η , diremo che in O l'equilibrio del punto è instabile.

3. Alla dimostrazione dell'instabilità, nel caso che è qui trattato, gioverà premettere un lemma.

Un punto mobile sulla linea $x(y=0)$, si trovi inizialmente nell'origine ($x=0$) con velocità x'_0 dell'ordine di k , k indicando una quantità piccola a piacere. Sul moto del punto, a partire dall'istante iniziale, facciamo una delle due ipotesi seguenti:

a) sia $x'_0 > 0$ e $x'' > 0$; se x'' è talvolta negativa, risulti sempre il suo valore assoluto inferiore a Mk^2 , dove M rappresenta una grandezza finita e positiva (1);

b) sia $x'_0 < 0$ e $x'' < 0$; se però x'' è talvolta positiva, si abbia sempre $x'' < Mk^2$.

Posto che, ad un certo istante, il moto del punto si arresti, detto t_1 il valore del tempo, per $x'=0$, si tratta di provare che si avrà sempre

$$(1) \quad |x'_t| > |x'_0| - Mk^2 t,$$

finchè t non supera t_1 .

Basterà, evidentemente, limitare la dimostrazione alla ipotesi (b).

Intanto, per $t=0$, la (1) si riduce all'identità $|x'_0| = |x'_0|$. Immaginiamo che la diseuguaglianza (1) sia verificata al tempo t , compreso fra 0 e t_1 : proveremo che la (1) sarà verificata anche al tempo $t+\tau$, essendo τ positivo, qualunque, tale però che nell'intervallo τ si verifichi una sola delle due condizioni $x'' < 0$, o, se x'' è positiva, $x'' < Mk^2$, e $t+\tau$ non superi t_1 .

Se, ex. g., durante il tempo τ , è $x'' < Mk^2$, avremo

$$\int_t^{t+\tau} x'' dt < \int_t^{t+\tau} Mk^2 dt, \text{ ossia } < Mk^2 \tau;$$

o, ancora,

$$|x'_{t+\tau} - x'_t| < Mk^2 \tau;$$

donde, poichè per le ipotesi ammesse $x'_{t+\tau}$ e x'_t sono dello stesso segno, risulta

$$|x'_{t+\tau}| > |x'_t| - Mk^2 \tau;$$

ossia, a fortiori, per la (1),

$$|x'_{t+\tau}| > |x'_0| - Mk^2(t+\tau).$$

(1) Nel seguito della presente Nota, M sarà sempre il simbolo di una quantità positiva e finita, fatta astrazione della sua grandezza effettiva.

Se, invece, durante il tempo τ , è $x'' < 0$, sarà

$$|x'_{t+\tau}| > |x'_t|;$$

quindi, certamente,

$$|x'_{t+\tau}| > |x'_t| - Mk^2 \tau;$$

e, a maggior ragione, per la (1),

$$|x'_{t+\tau}| > |x'_0| - Mk^2(t + \tau).$$

Dunque, se la (1) sussiste all'istante t , essa sussiste anche all'istante $t + \tau$. Ma, evidentemente, la (1) è verificata anche per un tempuscolo τ successivo a $t = 0$, durante il qual tempuscolo sussista una sola delle condizioni $x'' < 0$ e, se x'' è positivo, $x'' < Mk^2$; si conclude che la disegualianza (1) è vera per tutto l'intervallo di tempo da $t = 0$ a $t = t_1$, l'estremo superiore dell'intervallo incluso.

4. Dal lemma precedente discendono alcune conseguenze notevoli.

All'istante t_1 , avendosi $x' = 0$, risulterà

$$0 > |x'_0| - Mk^2 t_1;$$

donde

$$(2) \quad t_1 > \frac{|x'_0|}{Mk^2}.$$

Dunque t_1 è dell'ordine $\frac{1}{k}$ almeno.

Sia x_1 il valore dell'ascissa curvilinea al tempo t_1 ; avremo

$$x_1 = \int_0^{t_1} x' dt;$$

dde

$$|x_1| = \left| \int_0^{t_1} x' dt \right| = \int_0^{t_1} |x'| dt,$$

giacchè x' non cambia mai segno fra $t = 0$ e $t = t_1$. Si avrà allora, per la (2),

$$|x_1| > \int_0^{\frac{|x'_0|}{Mk^2}} |x'| dt > \int_0^{\frac{|x'_0|}{Mk^2}} (|x'_0| - Mk^2 t) dt,$$

tenuta ragione che $|x'_0| - Mk^2 t$ è sempre positivo, finchè $t \leq \frac{|x'_0|}{Mk^2}$. Segue

$$|x_1| > \frac{|x'_0| \cdot |x'_0|}{Mk^2} - Mk^2 \left| \frac{t^2}{2} \right|_0^{\frac{|x'_0|}{Mk^2}};$$

o anche

$$|x_1| > \frac{1}{2} \frac{|x'_0|^2}{Mk^2} = \text{quantità finita.}$$

Vale a dire che il mobile, prima di arrestarsi, posto che la velocità si annulli, avrà percorso uno spazio finito.

Del resto è facile provare che la velocità del punto, la quale era inizialmente dell'ordine di k , resta dell'ordine di k per un tempo T dell'ordine di $\frac{1}{k}$, ma inferiore a t_1 .

Infatti, finchè t è inferiore a t_1 , si ha sempre

$$|x'| > |x'_0| - Mk^2 t.$$

Ora l'espressione $|x'_0| - Mk^2 t$ diminuisce col crescere di t : diciamo T il valore del tempo in corrispondenza del quale si ha

$$|x'_0| - Mk^2 T = Mk,$$

M prefissata in guisa che $Mk < |x'_0|$. Per questo valore di T è certo $|x'| > Mk$. Ma, dalla eguaglianza precedente si ricava

$$T = \frac{|x'_0| - Mk}{Mk^2}.$$

Si conclude che T è dell'ordine di $\frac{1}{k}$, ma inferiore a t_1 , per la (2). Dunque almeno fino al tempo T la velocità del mobile resta maggiore di Mk .

5. Nell'intorno del punto $O(x=0, y=0)$ immaginiamo ora di aver limitato un campo C finito, compreso nella striscia σ , e nel quale ammetteremo siano verificate, oltre alle ipotesi già fatte innanzi sulle funzioni $\lambda(y)$ e $\mu(x, y)$, le seguenti ancora. La forza viva, essendo ridotta alla forma

$$2T = ax'^2 + by'^2,$$

supporremo a e b funzioni di x e y non nulle, sempre positive, finite, derivabili e con le derivate prime finite. Sia inoltre, per ora, $\mu(0, 0) \neq 0$, talchè $\mu(x, y)$ risulti non nulla in un intorno finito di O , e ancora sia μ_x non infinita.

Al tempo $t=0$ lanciamo il punto da O con velocità x'_0 dell'ordine di k , piccola a piacere; l'equazione $T = U h$, inizialmente, ci darà $\frac{1}{2} ax_0'^2 = h$; ovvero, posto $h = k^2$, sarà

$$\frac{1}{2} (ax'^2 + by'^2) + \lambda(y) \mu(xy) = k^2.$$

Intanto risultano certo x' e y' dell'ordine di k , almeno, giacchè il prodotto $\lambda\mu$ è positivo, per ipotesi. Si ha poi

$$\lambda(y) \mu(xy) < k^2; \text{ donde } \lambda(y) < \frac{k^2}{\mu(xy)};$$

o, ancora,

$$|\lambda(y) \cdot \mu_x| < k^2 \left| \frac{\mu_x}{\mu(x, y)} \right|.$$

Ma $\left| \frac{\mu_x}{\mu(xy)} \right| = M$; dunque

$$(3) \quad |\lambda(y) \cdot \mu_x| < Mk^2.$$

Ciò premesso, o il punto in virtù del movimento che possiede esce dal campo C, e l'instabilità allora è senz'altro provata. O la traiettoria del punto, come vogliamo ammettere, è compresa nel campo C, in cui sussistono le disequaglianze scritte innanzi; scriviamo allora l'equazione di Lagrange relativa alla variabile x ; si ha

$$ax'' + \frac{1}{2} x'^2 \frac{\partial a}{\partial x} + x'y' \frac{\partial a}{\partial y} - \frac{1}{2} y'^2 \frac{\partial b}{\partial x} = \lambda(y) \mu_x;$$

donde

$$x'' = \frac{-\lambda(y) \mu_x - \frac{1}{2} x'^2 \frac{\partial a}{\partial x} - x'y' \frac{\partial a}{\partial y} - \frac{1}{2} y'^2 \frac{\partial b}{\partial x}}{a}.$$

Segue dunque, stante le ipotesi fatte su a e b e le loro derivate, l'ordine di grandezza riconosciuto per le x' , y' e la disequaglianza (3), che

$$|x''| < Mk^2,$$

e, per il lemma, l'instabilità è provata.

6. Togliamo ora la restrizione fatta che sia μ diversa da zero nel punto $(x=0, y=0)$ e supponiamo $\mu(0, 0) = 0$ e altrove, in C, sia μ anche infinita sulla linea x . Quanto a μ_x , entro C, sia magari infinita in qualche punto, ma abbia un segno sempre determinato: sia, a cagion d'esempio, $\mu_x < 0$. Allora lanciamo il punto da O con $x'_0 > 0$. Dalla espressione di x'' risulta

$$(4) \quad x'' = \frac{-\lambda(y) \mu_x}{a} + \frac{Q(x', y')}{a},$$

Q indicando una espressione quadratica omogenea nelle x' , y' . Ma

$$\left| \frac{Q(x', y')}{a} \right| < Mk^2,$$

quindi, osservato che il primo termine a secondo membro, in (4), è positivo, si ha

$$(5) \quad |x''| < \frac{-\lambda(y) \mu_x}{a} + Mk^2.$$

Ciò posto, o a secondo membro in (4) prevale sempre, finchè x' non si an-

nulla, il primo termine, e allora x'' è positivo e siamo nel caso (a) del lemma. O prevale sempre il secondo termine; ma allora da (5), *a fortiori*, risulta $|x''| < 2Mk^2$ e si applica ancora il caso (a) del lemma. O, infine, prevalgono alternativamente ora l'una ora l'altro e ancora lo stesso lemma dimostra l'instabilità.

Se fosse $\mu_x > 0$, lanceremmo il punto da O con $x'_0 < 0$; in questo caso però il primo termine a secondo membro in (4), sarebbe negativo e alla (4), invece che la (5), converrebbe associare la disuguaglianza

$$|x''| < \left| \frac{\lambda(y)\mu_x}{a} \right| + Mk^2$$

e si ripeterebbe il ragionamento di poco fa, applicando il caso (b) del lemma.

7. Abbiamo supposto finora che il punto $O(x=0, y=0)$ fosse situato dentro C, a distanza finita dal contorno di questo campo, contenuto nella striscia σ e nel quale erano verificate certe ipotesi per la funzione $\mu(xy)$ e per la sua derivata μ_x . Ora vogliamo togliere questa restrizione; ma ammetteremo che se O è sul contorno di C, il contorno non faccia parte della linea x , talchè sulla porzione di questa contenuta in C, si ha sempre o $x > 0$ oppure $x < 0$.

La necessità di trattare a parte il caso attuale deriva da ciò, che quando O si trova proprio sul contorno di C, nasce il dubbio che lanciato inizialmente da O il punto mobile, questo attraversi il contorno nelle adiacenze di O e quindi, uscito dal campo entro il quale sussistono le nostre ipotesi, non si possa poi più nulla concludere circa la instabilità in O.

D'altra parte, siccome attualmente, dentro C, la linea x ha sempre lo stesso segno, non possiamo più disporre del segno della velocità iniziale x'_0 . Mostriamo tuttavia che il nostro metodo è sempre applicabile; ma gioverà premettere alcune considerazioni generali sulla striscia σ , le quali finora non era stato necessario di esporre.

Ricordiamo che dentro σ il prodotto $\lambda(y)\mu(xy)$ è sempre positivo, fuorchè sulla linea $x(y=0)$ in ogni punto della quale è nullo; quindi se poniamo

$$\lambda(y)\mu(x, y) = y^m F(y)\mu(x, y)$$

dove m è positivo e $F(y)$ è positiva, finita e non nulla in tutta σ , compresi i punti della linea x , la funzione $\mu(x, y)$ non ammetterà radici reali nella striscia σ , esclusi eventualmente un numero finito di punti della linea x .

Dippiù, essendo $\frac{\partial U}{\partial y} = -\lambda\mu_y - \lambda_y\mu$ nulla, per $y=0$, è chiaro che dovrà aversi $m > 1$. Io dico ora che se k è sufficientemente piccolo, x ed y non possono essere mai finite entrambe, in una porzione qualsiasi del punto entro σ .

Infatti, dall'equazione delle forze vive

$$\frac{1}{2}(ax'^2 + by'^2) + y^m F(y) \mu(xy) = k^2,$$

si ha sempre

$$(6) \quad y^m F(y) \mu(xy) < k^2.$$

Ammessso che, ad un certo istante, si abbiano $x = \alpha$, $y = \beta$, con α e β entrambe finite, dovremo avere

$$\beta^m F(\beta) \mu(\alpha, \beta) < k^2;$$

donde

$$\mu(\alpha, \beta) < \frac{k^2}{\beta^m F(\beta)};$$

ossia

$$\mu(\alpha, \beta) < \text{quantità piccola a piacere.}$$

Ciò importa che α e β siano assai prossime alle radici di $\mu(xy)$, contrariamente alle ipotesi fatte su $\mu(xy)$.

Ma, d'altra parte osserviamo che y non può essere mai finita entro σ , finchè k è abbastanza piccola. Invero, se potesse aversi $y = c$, con c finita, sarebbe $\mu(x, c)$ finita e quindi si avrebbe

$$c^m < \frac{k^2}{F(c) \mu(x, c)},$$

risultato in contraddizione con le ipotesi ammesse.

Ebbene proveremo che, disponendo convenientemente di k , la y può essere ridotta in valore assoluto minore di η , piccola a piacere, di guisa che la traiettoria del punto sia contenuta entro una striscia di larghezza inferiore a 2η , la quale comprenda la linea x .

Infatti, poichè prefissato k , ad ogni valore di t corrisponderà una certa y , si potrà sempre determinare, per ciascuna coppia di valori t e y , un numero r , pel quale si abbia

$$|y| = k^{1-r}.$$

Vediamo per quali valori può variare r . Supponiamo dapprima $r > 0$: vanno allora esclusi i valori $r = 1$ e $r > 1$, per i quali risulterebbe y finita. Sia r compresa fra 0 ed 1, e poniamo $r = 1 - \varrho$, con ϱ positivo; avremo

$$|y| = k^\varrho,$$

e quindi da (6) si ha

$$k^{m\varrho} F(k^\varrho) \mu(x, k^\varrho) < k^2.$$

Ora, se fosse ϱ piccolo a piacere, per quanto piccolo si scegliesse k , sarebbe sempre $k^\varrho = 1 - \omega$, con ω molto piccolo; quindi risulterebbe

$$(1 - \omega)^m F(1 - \omega) \mu(x, 1 - \omega) < k^2;$$

ossia

$$1 - m\omega < \frac{k^2}{\text{quantità finita}},$$

il che non può accadere. Si conclude che possiamo sempre porre $|y| = k^\varrho$, con ϱ minore di 1, ma finito, e, in tal caso, si potrà sempre scegliere k tale che si abbia $k^\varrho < \eta$, e quindi risulti $|y| < \eta$.

Se fosse $r < 0$, sarebbe sempre possibile, con una scelta conveniente di k , di rendere $k^{1-r} < r$ e quindi $|y| < \eta$.

8. Siamo ora in grado di esaurire rapidamente la dimostrazione dell'instabilità in O, per il caso in cui O si trovi sul contorno del campo C.

Ricordiamo che sulla porzione della linea x racchiusa in C, la x ha un segno determinato; pertanto noi lanceremo il punto da O con velocità iniziale $x'_0 > 0$ se dentro C è $x > 0$, e con velocità iniziale $x'_0 < 0$ se è $x < 0$. Siccome μ_x , entro C, è infinita solo in qualche punto, ma in tutti i punti della linea x si ha sempre $\lambda(y) \mu_x = 0$, noi potremo, se μ_x è continua, disporre di k in guisa che si abbia

$$|\lambda(y) \cdot \mu_x| < Mk^2$$

entro tutta una striscia che comprenda la linea x e in ogni punto della quale sia $|y| < \eta$. Ma allora, fintantochè il punto si muoverà nella striscia anzidetta, l'equazione di Lagrange relativa alla x , ci darà sempre

$$|x''| < Mk^2,$$

e quindi l'applicazione del lemma proverà, anche nel presente caso, l'instabilità dell'equilibrio in O.

Fisica. — *Esperienze sulla distribuzione del potenziale lungo una scintilla* ⁽¹⁾. Nota di LAVORO AMADUZZI, presentata dal Socio A. RIGHI.

1. In una precedente Nota ⁽²⁾ ho descritte quelle variazioni di potenziale esplosivo, che sono determinate dalla presenza di un diaframma forato fra gli elettrodi dello spinterometro, nel quale si produce, attraverso all'aria all'ordinaria pressione, la scarica elettrica.

La conclusione alla quale mi parve di poter giungere, in accordo coll'idea che aveva suggerita la ricerca, si è questa, che le accertate variazioni di potenziale confermino la esistenza di un periodo preparatorio alla scarica, così che la scintilla non sia che la fase finale di un processo, durante il quale gl'ioni acquistano moti di più in più rapidi da un elettrodo all'altro per azione della forza elettrica.

L'interposizione dello schermo forato fra gli elettrodi, modifica senza dubbio la distribuzione del potenziale fra gli elettrodi medesimi e quindi anche il potenziale di scarica. Attraverso al foro dello schermo si avrà una forte caduta di potenziale in conseguenza di un addensamento di ioni di segno opposto ai due limiti del foro medesimo.

Mi parve opportuno tentare la verifica di quest'ultimo pensiero, ed anche indagare, in quel miglior modo che mi sarebbe stato possibile, la variazione che nella distribuzione del potenziale fra gli elettrodi reca la presenza dello schermo.

2. A dir vero i risultati ottenuti non sono tali da fornire una nozione precisa su questo tema, ma non mi sembrano privi di interesse per la definizione dell'ufficio dello schermo forato.

Ad essi io giunsi valendomi di una opportuna sonda elettrica che facevo scorrere fra gli elettrodi, e che era destinata a darmi un'idea di come varia la differenza di potenziale fra due punti a determinata distanza lungo il tragitto della scarica, e principalmente a mostrarmi come tale differenza si modifichi, quando fra i due punti medesimi si collochi il diaframma forato, o quando, se non fra i due punti, sia collocato il diaframma lungo il tragitto della scarica.

La sonda elettrica da me usata ricorda, per il principio sul quale è fondata, il sistema di due elettrodi parassiti del quale altri fece uso per

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Bologna, diretto dal sen. prof. Augusto Righi.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XVI, serie 5^a, 2° sem., fasc. 6°.

ricerche sulla variazione del campo lungo la scarica in gas rarefatto ⁽¹⁾. Senonchè essa poteva spostarsi ed era costruita in modo da permettere variazioni determinate anche piccolissime della distanza fra le sue punte terminali. Si riduce in sostanza a due sottilissimi fili metallici disposti in modo che essi abbiano un estremo in prossimità l'uno dell'altro, e l'altro estremo di ciascuno in relazione coll'organo capace di attestare e di valutare la differenza di potenziale esistente fra i due punti nei quali gli estremi avvicinati dei due fili vengano disposti.

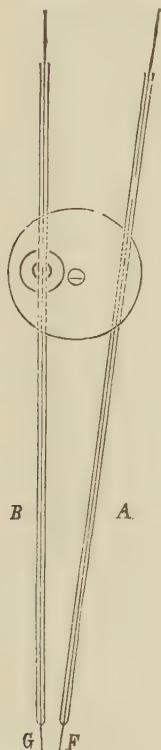


FIG. 1.

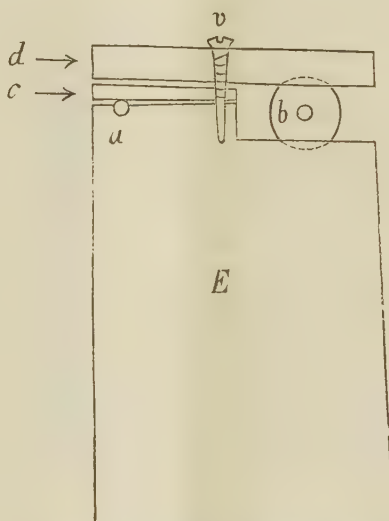


FIG. 2.

Tali fili nella sonda da me adoperata erano contenuti in due sottili tubi di vetro fissati nel modo seguente in un sostegno di ebanite, rappresentato in sezione trasversale e longitudinale nelle figure 1 e 2. Uno dei tubi (A, fig. 1) era adattato in un canaletto scavato alla superficie della parte più elevata di un cilindro E di ebanite, tagliato superiormente come mostra la fig. 2. L'altro tubo attraversava, lungo un diametro b , una piccola sfera in ebanite, dalla quale era stata tagliata superiormente una calotta, e disposta in una piccola cavità praticata nel piano più basso della parte superiore di E. La parte pianeggiante colla quale si continuava la superficie

(¹) H. A. Wilson, Phil. Mag., XLIX, 505.

sferica e corrispondente alla base della calotta asportata era disposta parallelamente alle sezioni trasversali del cilindro E, e serviva a rendere possibile per la sfera il solo moto rotatorio intorno ad un asse verticale. Ciò perchè su detta parte pianeggiante veniva appoggiato e stretto mediante una vite *v* un disco di ebanite *d* che con una metà sua veniva anche a premere su un mezzo disco *c* pure in ebanite, ma più sottile del primo, collocato sopra al tubicino A già deposto nel canaletto *a*.

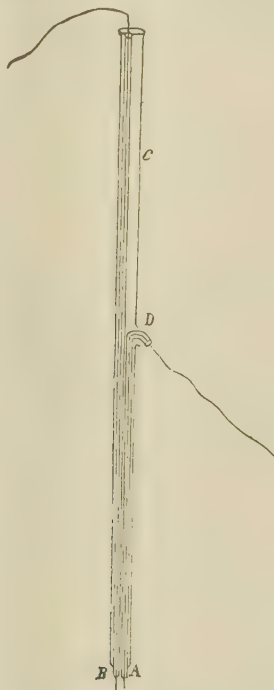


FIG. 3.

Come facilmente si intende, il moto longitudinale di A nel canaletto *a*, associato al moto longitudinale di B nel canaletto *b* e al moto rotatorio della sfera attraversata da B, permetteva di variare a volontà e di piccolissimi tratti la distanza delle punte F e G della sonda ben masticiata agli estremi affilati dei tubi A e B.

Un altro tipo di sonda da me adoperato è quello che rappresenta la fig. 3 e che è costituita dalle parti terminali di due fili metallici sporgenti dagli estremi affilati di due sottili tubi di vetro collocati insieme entro ad un tubo di vetro assai più largo C, e terminanti l'uno in alto e l'altro in corrispondenza di un foro laterale D del tubo C. I fili costituenti la sonda, ai tubi di vetro più sottili, e questi al tubo più largo, erano fissati stabilmente con buon mastice, cosicchè la distanza delle punte metalliche destinate a rilevare la differenza di potenziale si manteneva fissa.

Tanto la sonda delle figure 1 e 2, come quella della fig. 3, potevano adattarsi su di un carrello mobile a ruote su guide parallele all'asse dello spinterometro. La sonda delle figure 1 e 2 permetteva anche la interposizione fra i fili terminali di essa del diaframma forato di mica.

La misura della differenza di potenziale veniva effettuata con uno spinterometro (che diremo secondario) a vite micrometrica, agli elettrodi del quale venivano collegati i fili della sonda. Misurando la distanza fra le sferettine (1 cm. di diametro) di tale spinterometro, quando per la opportuna posizione dei fili terminali della sonda si aveva in esso la più lunga scintilla, col sussidio di tavole recanti valori attendibili per potenziali esplosivi fra sfere di 1 cm. di diametro, valutavo le desiderate differenze di potenziale. Esse venivano riferite alla distanza di 1 mm. fra i punti estremi della sonda e si ritenevano proporzionali al campo X regnante nella regione considerata.

3. Le prime determinazioni furono eseguite facendo scorrere la sonda fra gli elettrodi sferici dello spinterometro (cm. 3,9 di diametro). La scarica era fornita da una batteria di bottiglie di Leyda caricata mediante una macchina di Whimshurst a dischi di micanite, il cui funzionamento è indipendente dalle condizioni di umidità dell'aria nella quale si trova.

I risultati ottenuti si possono riassumere nel qui unito diagramma (fig. 4) nel quale lungo l'asse delle ascisse vennero rappresentate le distanze dagli elettrodi, e lungo l'asse delle ordinate numeri proporzionali ai valori del campo forniti dalle misure colla sonda.

Non fu possibile assumere il valore del campo in prossimità degli elettrodi perchè appariva manifesta una influenza perturbatrice esercitata dalla sonda sul regime di scarica quando essa trovavasi troppo vicina o all'elettrodo positivo o al negativo. Si avevano difatti piccole scariche fra gli elettrodi ed i fili della sonda prima che scoccasse la scarica in istudio. Talvolta anzi appariva che siffatte scariche rendessero o più facile o più difficile la scarica principale.

La curva della fig. 4 ricorda la parte centrale di quella che rappresenta i risultati delle misure del campo sul cammino della scarica in un gas rarefatto eseguite da H. A. Wilson.

4. L'intervento del diaframma modifica le cose come indica la curva della fig. 5. Si ha una elevazione locale della differenza di potenziale fra due punti ai lati del diaframma medesimo, elevazione che trascina un aumento generale del valore assoluto del campo ai due lati del diaframma fra il diaframma e gli elettrodi. Siffatta elevazione è connessa alla variazione del potenziale esplosivo messo in rilievo dalle mie antecedenti ricerche.

Il giuoco ionico che accompagna la elevazione del campo là dove vien posto il diaframma, si riduce con ogni probabilità all'addensamento di ioni dei due segni opposti ai due lati del foro. Siffatto addensamento, oltre che costituire di per sè la causa della elevata differenza di potenziale fra le re-

gioni toccate dai fili della sonda, e quindi la causa della elevazione nel va-

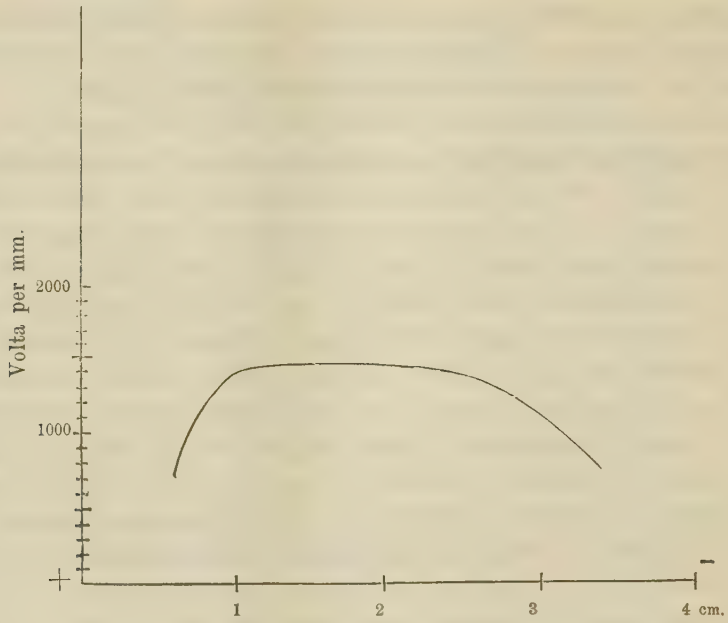


FIG. 4.

lore locale del campo, può evidentemente considerarsi causa di elevazione di

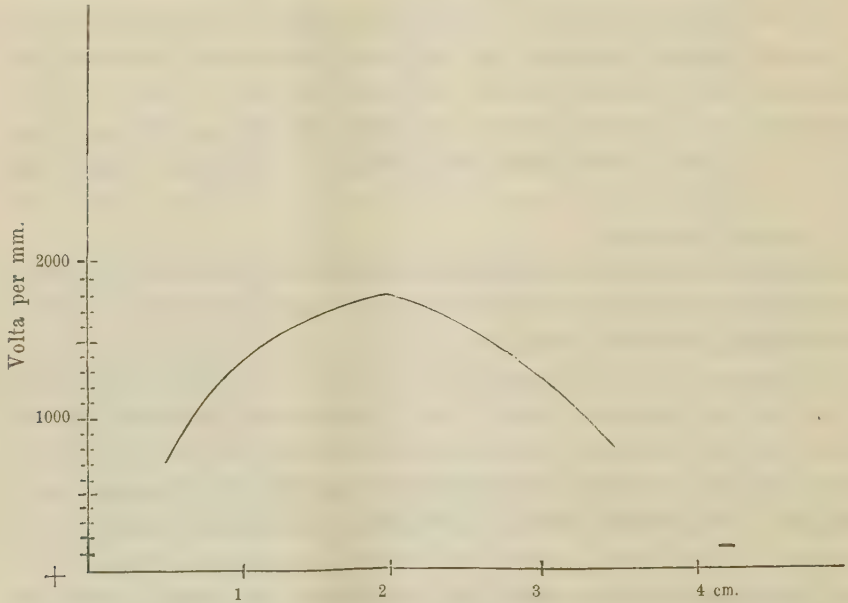


FIG. 5.

valore per il campo in quanto aumenta la densità ρ della corrente. Basta

riflettere alla relazione fondamentale

$$-\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{dX}{dx} = 4\pi\rho.$$

E nel concetto, secondo il quale la scintilla possederebbe tutte le parti distinte della scarica normale nel gas rarefatto, può legittimamente pensarsi che anche pel caso della scintilla il diaframma munito di foro esilissimo possa elevare tanto il valore del campo da portarlo al di sopra del limite ionizzante per i ioni positivi e condurre quindi alla ripetizione dei fenomeni catodici. Ognuno sa difatti come esperienze del Righi ⁽¹⁾ e del Goldstein ⁽²⁾ abbiano provato, ed altre successive numerose confermato, che una strozzatura della scarica in un tubo a gas rarefatto mostra proprietà analoghe a quelle di un catodo.

5. Con una macchina di Holtz molto grande, e quindi capace di fornire una grande intensità di corrente e di caricare prontamente una batteria di giare, ho ottenuto risultati assai bene in accordo coi precedenti indicati in questa e nella Nota citata, nel senso che l'ostacolo costituito dal diaframma forato manifesta l'ufficio di addensatore di ioni dei due segni agli estremi opposti del foro, determinando con ciò una forte caduta di potenziale.

Colla nuova disposizione ho anche potuto vedere come in tutti quei casi nei quali il diaframma, per un determinato sistema di elettrodi e per una determinata posizione sua rispetto a questi, veniva ad esercitare azione variamente intensa, corrispondeva per le due faccie una differenza di potenziale di analoga intensità.

Ciò è apparso molto nettamente per il caso in cui facevo uso di una punta acuminata positiva e di un disco negativo.

In molta prossimità degli elettrodi non era lecito verificare nulla con sicurezza, data l'influenza perturbatrice della sonda, ma per un sufficiente intervallo nella regione mediana è stato possibile vedere con esattezza, come la scintillina dello spinterometro collegato colla sonda, veniva a crescere di lunghezza coll'avvicinarsi alla punta dei due fili della sonda e del diaframma interposto.

⁽¹⁾ *Ricerche sperimentali sulle scariche elettriche, II Memoria.* Mem. della R. Acc. di Bologna, 1877. — *Ricerche sperimentali intorno a certe scintille ecc.* Mem. della R. Acc. di Bologna, 1891.

⁽²⁾ Wied. Ann., XI, 1880, pag. 832.

Chimica-fisica. — *Contributo alla teoria delle soluzioni* ⁽¹⁾.
Nota di OSCAR SCARPA, presentata dal Corrispondente M. CANTONE.

1. Uno dei cardini della mirabile teoria delle soluzioni diluite è la eguaglianza numerica fra i coefficienti di temperatura della pressione dei gas e della pressione osmotica. Ma Van't Hoff, che pur la dedusse genialmente con alcune considerazioni teoriche ⁽²⁾, la confermò soltanto con i risultati di poche misure di Pfeffer ⁽³⁾ riguardanti appena due sostanze e un intervallo di temperatura di soli 20° C.

Ed è notevole, come mi risultò da una accurata ricerca nel *Zeitschrift für Physikalische Chemie* e nei migliori e più estesi trattati ⁽⁴⁾, che nulla fu più tentato per estendere con misure dirette questa debole base sperimentale, sia nel senso di aumentare sufficientemente l'intervallo di temperatura, sia in quello di cambiare la natura della membrana semipermeabile.

Mi apparve quindi molto interessante di tentare una verifica della legge di Van't Hoff, indipendentemente dall'uso di qualunque membrana; anche perchè mi sembra ormai lecito di credere che la determinazione della pressione osmotica con le attuali membrane semipermeabili non corrisponde alla misura di un fenomeno meccanicamente simile a quello della pressione esercitata da un gas sulle pareti del recipiente, ma corrisponde invece alla determinazione di uno dei parametri di uno speciale equilibrio fra la soluzione, la membrana (nel suo complesso) e il solvente: equilibrio che è funzione della costituzione chimica e fisica della membrana ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nei Laboratori di Elettrochimica e di Fisica tecnica della R. Scuola Sup. Politecnica di Napoli.

⁽²⁾ *Zeit. für Phys. Chem.*, I, 1887, 481. I risultati di Hamburger che spesso sono portati come conferma della teoria di Van't Hoff, dicono soltanto che alcune soluzioni hanno eguali i coefficienti di temperatura delle pressioni osmotiche, e non già che questi coincidono con quello dei gas.

⁽³⁾ *Osmotische Untersuchungen*, Leipzig 1877.

⁽⁴⁾ W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Leipzig 1903; W. Nernst, *Theoretische Chemie*, Stuttgart 1907 ecc. Il solo tentativo sperimentale che ho trovato è di Adie (*Journal of Chem. Soc.*, 59, 1891); esso riguarda una sola soluzione e l'intervallo di temperatura da 17° a 54° C. L'A. fa risaltare le difficoltà incontrate, per cui tale esperienza certamente fallì, difficoltà che non possono meravigliare chi ha avuto occasione di costruire accuratamente delle celle semipermeabili.

⁽⁵⁾ Intendo con ciò indicare specialmente i fenomeni di veri e falsi equilibri che intervengono fra i coaguli delle sostanze colloidali e le soluzioni che li bagnano. Per la parte sperimentale vedi a tal proposito i numerosi lavori di Van Bemmelen nei *Zeit. für An. Chemie*, nei *Zeit. für Phys. Chemie*, ecc.

E per togliere ogni causa di equivoco, dichiaro che per pressione osmotica della sostanza disciolta io qui intendo, seguendo il concetto originale di Van't Hoff e di Nernst, una sua proprietà (ipotetica) il cui modello può corrispondere esattamente a quello della pressione nei gas; essa quindi esiste indipendentemente dalla natura delle pareti del recipiente in cui la soluzione è contenuta.

2. Consideriamo perciò una massa di un gas, che supponiamo perfetto, racchiusa in due recipienti A e B comunicanti fra loro.

Se la temperatura di questo sistema è uniforme, e il gas non è soggetto all'azione di forze esterne, esso sta in equilibrio ⁽¹⁾ quando la concentrazione delle molecole gassose è la stessa in A e in B.

Ma se invece fra A e B esiste una differenza costante di temperatura, il gas raggiunge le condizioni di equilibrio quando il rapporto delle concentrazioni delle molecole gassose nei due recipienti è eguale al rapporto inverso delle rispettive temperature assolute.

Fin dallo scorso marzo (1907) ho iniziato delle esperienze con lo scopo di determinare se tale deduzione dalla teoria vale anche per le soluzioni diluite, come dovrebbe avvenire se esse effettivamente seguissero la legge di Van't Hoff.

3. Le sole esperienze che si collegano con le presenti sono dovute a Soret ⁽²⁾; e datano da parecchi anni prima che Van't Hoff sviluppasse la sua teoria. Soret operò nel seguente modo: in alcuni tubi disposti verticalmente pose delle soluzioni saline (di KCl, NaCl, LiCl, KNO₃, Cu SO₄) e le mantenne lungamente con la metà superiore a 78° e la metà inferiore a 18°. Dopo di che analizzando le due porzioni trovò la superiore più diluita, e la inferiore più concentrata della primitiva.

Soret si astenne da ogni spiegazione di questo fenomeno, ma le sue esperienze non sfuggirono a Van't Hoff ⁽³⁾, sebbene, anche in causa dell'imperfetto metodo sperimentale, esse non costituiscano una buona conferma quantitativa della sua geniale teoria. Le misure di Soret caddero quindi nell'oblio, e, nei grandi trattati, solo l'Ostwald ⁽⁴⁾ ne dà un rapido cenno.

Prima ancora di conoscere la esistenza delle ricerche di Soret ho iniziato le esperienze con il seguente apparecchio:

R, S sono due termostati, e l'inferiore è mantenuto a una temperatura poco differente da quella dell'ambiente mediante il continuo ricambio dell'acqua

⁽¹⁾ Mi riferisco alla definizione di equilibrio di un gas data da Clausius, vedi: Chwolson, *Traité de Physique*, 1^o, 483, Paris 1906; Wan der Waals, *La continuité des états liq. et gaz.*, Paris 1894. Il caso di un gas nel quale avvengono fenomeni di dissociazione, sarà particolarmente trattato in un'altra mia Nota.

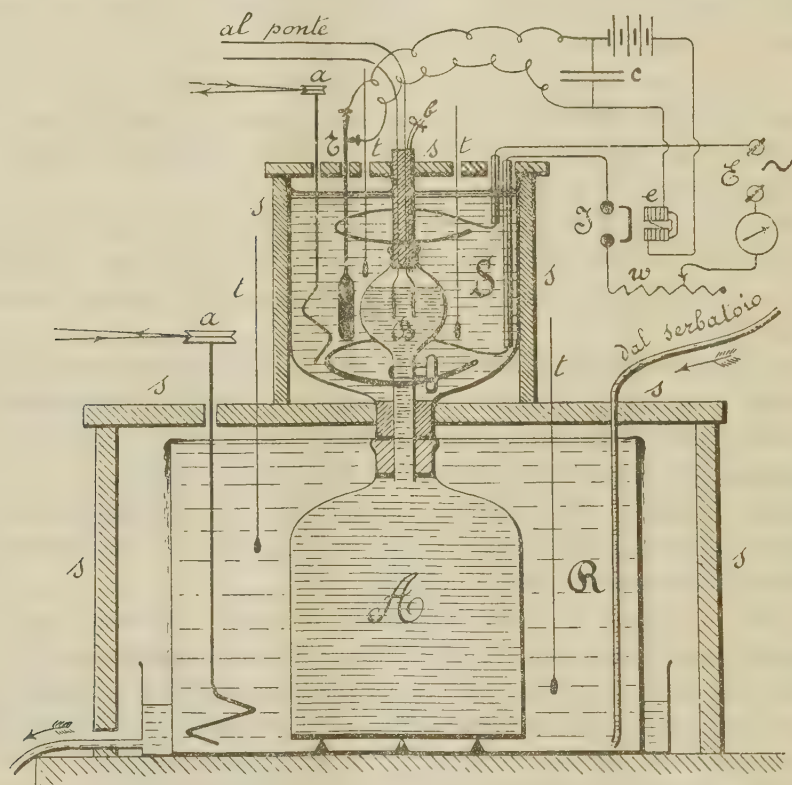
⁽²⁾ Archives de Genève, 2, 1879.

⁽³⁾ Zeit. für Phys. Chem. 1. 1887.

⁽⁴⁾ Lehrbuch d. All. Ch. Leipzig 1903.

che esso contiene con l'acqua di un serbatoio a temperatura costante. Il superiore ha invece la temperatura di circa 70°C . ed è riempito con acqua acidulata con acido solforico (ricoperta da un sottile strato di vasellina) nella quale sono immersi due elettrodi anulari di rame sottoposti a una differenza di potenziale alternata (E).

La corrente che attraversa l'elettrolita riscalda quindi uniformemente il termostato, e ne mantiene invariata la temperatura essendo regolata da un termoregolatore (r) che comanda un interruttore a scatto elettromagnetico (I).



E siccome essa non altera di troppo nè gli elettrodi nè l'elettrolita, mi fu così possibile di mantenere la elevata temperatura di S costante entro al decimo di grado per più di 500 ore consecutive.

s, s, s, s , sono schermi di legno e amianto, a, a agitatori con movimento dolcissimo, t, t, t, t , termometri in decimi di grado.

In R è immerso il recipiente A di circa cinque litri; attraverso a un tappo di gomma che chiude il suo collo passa l'appendice inferiore del recipiente B avente la capacità di circa 200 cmc. Essa è lunga 12 cm., ha il diametro di 17 mm. e una chiavetta con la luce di 1 cm.

In B entrano dal collo, e son fissati con un solido manicotto, due elettrodi di platino platinato e un tubetto b che permette all'inizio e alla fine della esperienza di stabilire l'equilibrio fra il gas che rimane in B e l'atmosfera.

Le esperienze avvengono nel seguente modo: Mentre i termostati sono freddi si riempie A e circa tre quarti di B con la soluzione da studiare, si dispongono quindi gli elettrodi e il tubetto, e si riscalda S fino alla temperatura voluta. Questa, e quella del termostato inferiore, si mantengono invariate per circa 500 ore consecutive; quindi si chiude la chiavetta di B, si smonta l'apparecchio e si determinano le concentrazioni delle soluzioni contenute in A e in B. Per riprova si dosa pure la soluzione primitiva.

4. La teoria elementare della misura è la seguente: Si tratti di una soluzione diluita di un elettrolita binario, nella quale si possono trascurare i fenomeni di idrolisi e di associazione.

Il recipiente A sia mantenuto alla temperatura assoluta T, sia V la sua capacità, sia γ la concentrazione molecolare iniziale del corpo disciolto, e α il suo grado di dissociazione.

Dopo riscaldato B e raggiunto il regime permanente, sia $\frac{N_2}{V_2} = \gamma_2$ la nuova concentrazione e α_2 il nuovo grado di dissociazione della soluzione contenuta in A.

Nel recipiente B sieno invece V_1 il volume della soluzione messa inizialmente e avente allora la concentrazione γ e il grado di dissociazione α . Dopo portato alla temperatura assoluta Θ e raggiunto il regime permanente sieno invece V'_1 il nuovo volume occupato dalla soluzione, $\frac{N'_1}{V'_1} = \gamma'_1$ la nuova concentrazione, α_1 il nuovo grado di dissociazione.

Dopo chiusa la chiavetta e riportato il vaso B alla temperatura iniziale T (che è circa quella dell' ambiente) sia V''_1 il volume della soluzione in esso contenuta, $\frac{N_1}{V''_1} = \gamma_1$ la sua concentrazione. Queste ultime sono le condizioni in cui si eseguiscano le analisi, ma evidentemente e con grande approssimazione $V_1 = V''_1$, e rigorosamente $N_1 = N'_1$.

Applicando la teoria di Van't Hoff alle condizioni del regime stabilito quando fra A e B esiste la differenza di temperatura $\Theta - T$, si deduce che in tali condizioni deve essere in tutto lo spazio comprendente A, B e il tubo di unione, eguale la pressione osmotica esercitata complessivamente da tutte le monadi presenti (molecole di sale non dissociate e ioni) (1).

Inoltre se per le soluzioni sono pur valide le leggi di Dalton e di Henry, e se è possibile di raggiungere uno stato di vero equilibrio, dovranno

(1) Io faccio, in questa prima parte del lavoro, astrazione dalla presenza del solvente, come d'altra parte vuole la teoria del Van't Hoff.

pur essere rispettivamente eguali le pressioni osmotiche parziali esercitate dalle molecole non dissociate esistenti nei due recipienti, e da ogni specie di ioni.

Supponiamo che rispetto alla capacità di A sia trascurabile quella del piccolo tratto dell'appendice di B, che sta ben sotto alla chiavetta, in cui necessariamente la temperatura varia con continuità da Θ a T; e calcoliamo separatamente le espressioni della pressione osmotica esercitata nelle condizioni di regime permanente dalle monadi presenti in A e in B.

Nel vaso B sono allora contenute:

$$N_1 - N_1 \alpha_1 + 2 N_1 \alpha_1 = N_1 (1 + \alpha_1)$$

monadi, e in A:

$$N_2 - N_2 \alpha_2 + 2 N_2 \alpha_2 = N_2 (1 + \alpha_2)$$

e quindi per la legge di Van't Hoff le pressioni osmotiche totali sono espresse rispettivamente da:

$$\frac{R T N_2 (1 + \alpha_2)}{V_2} \quad \text{e} \quad \frac{R \Theta N_1 (1 + \alpha_1)}{V'_1}$$

Eguagliando queste due espressioni si ottiene la equazione:

$$(1) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{N_2 V'_1 (1 + \alpha_2)}{N_1 V_2 (1 + \alpha_1)}$$

Se α è il coefficiente dilatazione termica della soluzione che esiste in B dopo raggiunto il regime permanente, si può scrivere:

$$V'_1 = V_1 \{1 + \alpha (\Theta - T)\}$$

e quindi sostituendo nella (1) questa espressione di V'_1 , e i simboli delle concentrazioni, si ha l'equazione:

$$(2) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \{1 + \alpha (\Theta - T)\}$$

Tenendo conto delle leggi di Dalton e di Henry si deducono ancora le:

$$(3) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \{1 + \alpha (\Theta - T)\}$$

$$(4) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \{1 + \alpha (\Theta - T)\}$$

che dovendo coesistere con la (2) indicano che nel supposto stato di equilibrio dovrebbe essere:

$$\alpha_1 = \alpha_2$$

condizione che conduce alla equazione:

$$(5) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \{1 + a(\Theta - T)\}$$

È facile di dedurre pur l'equazione:

$$(6) \quad \gamma = \frac{\gamma_1 V_1 + \gamma_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

che deve essere verificata dai risultati delle analisi.

Le equazioni (2), (5), (6), permettono ancora di dimostrare che per ottenere con una data differenza di temperatura massima la variazione nella concentrazione della soluzione B, è necessario che il suo volume sia piccolissimo rispetto a quello di A. Condizione che ho praticamente soddisfatta.

5. Per confrontare razionalmente i risultati delle esperienze con le deduzioni teoriche, è però necessario di calcolare l'ordine di grandezza degli errori che è possibile di commettere sostituendo nei due membri delle equazioni (2) e (5) i dati sperimentali. Nelle mie condizioni l'errore massimo relativo del primo membro può raggiungere circa 1,5 per 1000, e quello del secondo membro il 19 per 1000 nel calcolo della equazione (2) e circa il 9 per 1000 nel calcolo della (5).

Ma è inoltre da considerare la possibilità di aver interrotta la esperienza prima di aver raggiunto il regime permanente, e il non esser trascurabile il volume del tratto di tubo con temperatura variabile rispetto a quello di A. Quest'ultima causa non ha però nel mio caso un'azione sensibile; e in quanto alla precedente io ho cercato di ovviarvi seguendo passo passo le variazioni della concentrazione della soluzione B determinando, con i due elettrodi di platino in essa immersi e con un eccellente ponte di Kohlrausch, le variazioni della sua conduttività; e chiudendo la chiavetta di B (dando termine all'esperienza) almeno 350 ore dopo che non mi fu più possibile di riconoscerne alcuna.

6. Ho scelto anzitutto degli elettroliti binari tali da non dar luogo a complessi nè ionici nè molecolari, e determinai i loro gradi di dissociazione col metodo elettrolitico operando sulle stesse soluzioni, e nelle condizioni di temperatura sperimentate.

Misurai quindi con il dilatometro il coefficiente di dilatazione delle soluzioni B fra le temperature T e Θ , e, trattandosi di soluzioni neutre di cloruri alcalini, determinai tutte le concentrazioni titolando il cloro con il metodo volumetrico di Fr. Mohr, usando naturalmente tutte le necessarie precauzioni.

I sali provengono dalla Casa Kahlebaum e furono ricristallizzati; le temperature furono misurate con termometri campionati.

ESPERIENZA 1^a.

Soluzione di cloruro di sodio in acqua, contenente 0,7598 mole-litro a 21°.

Durata dell'esperienza 480 ore.

$\Theta = 273 + 64,5$	$T = 273 + 21,0$
$V_1 = 258 \text{ cmc.}$	$V_2 = 2325 \text{ cmc.}$
$\gamma_1 = 0,6980 \text{ mole-litro}$	$\gamma_2 = 0,7660 \text{ mole-litro}$
$\alpha_1 = 0,670$	$\alpha_2 = 0,703$
$a = 0,000421$	

$$\frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} = 1,020 ; \gamma \text{ (calcolato)} = 0,7593 \text{ mole-litro } (1)$$

$$\frac{\Theta}{T} = 1,148$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \{1 + a(\Theta - T)\} = 1,139$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \{1 + a(\Theta - T)\} = 1,117$$

ESPERIENZA 2^a.

Soluzione di cloruro di potassio in acqua, contenente 0,8098 mole-litro a 31°.

Durata dell'esperienza 540 ore.

$\Theta = 273 + 70,1$	$T = 273 + 31,0$
$V_1 = 132 \text{ cmc.}$	$V_2 = 5250 \text{ cmc.}$
$\gamma_1 = 0,7461 \text{ mole-litro}$	$\gamma_2 = 0,8110 \text{ mole-litro}$
$\alpha_1 = 0,693$	$\alpha_2 = 0,719$
$a = 0,000510$	

$$\frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} = 1,015 \quad \gamma \text{ (calcolato)} = 0,8094$$

$$\frac{\Theta}{T} = 1,128$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \{1 + a(\Theta - T)\} = 1,126$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \{1 + a(\Theta - T)\} = 1,109$$

ESPERIENZA 3^a.

Soluzione di cloruro di potassio in acqua, contenente 1,928 mole-litro a 30°,5.

Durata della esperienza 444 ore.

$\Theta = 273 + 73,0$	$T = 273 + 30,5$
$V_1 = 130 \text{ cmc. (circa)}$	$V_2 = 5250 \text{ cmc.}$
$\gamma_1 = 1,760 \text{ mole-litro}$	$\gamma_2 = 1,930 \text{ mole-litro}$
$\alpha_1 = 0,625$	$\alpha_2 = 0,642$
$a = 0,000566$	

$$\frac{\Theta}{T} = 1,140$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \{1 + a(\Theta - T)\} = 1,136$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \{1 + a(\Theta - T)\} = 1,124$$

(1) La differenza dal valore sperimentale è specialmente imputabile alla cattiva misura di V_1 e di V_2 .

Da questi risultati appare come è ben verificata la equazione (2); e quindi quanto valida è questa nuova conferma della teoria di Van't Hoff⁽¹⁾.

È pur notevole che negli elettroliti che ho sperimentato, la solubilità del sale cresce (specialmente nel cloruro di potassio) col crescere della temperatura; e tuttavia il trasporto della sostanza disciolta avviene dalla soluzione calda alla fredda.

Ora ho in corso altre esperienze per esaminare dei casi in cui dovrebbe esser valida la equazione (5), e ho già preparato il materiale per cimentare con il presente metodo delle soluzioni di non elettroliti, e specialmente quelle di glucosio, di mannite e di salicina che tanto buoni risultati diedero nelle misure di pressione osmotica con le membrane semipermeabili⁽²⁾.

Infine credo interessante di applicare questo metodo di ricerca pur ai casi in cui avvengono fenomeni di associazioni e di dissociazioni assai complicati, e mi propongo sopra tutto di studiare l'azione del solvente, e in special modo quella della sua eventuale polimerizzazione.

Chimica. — *Azione del nitrobenzolo sugli aldeidofenilidrazoni alla luce* ⁽³⁾. Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I brillanti risultati avuti da Ciamician e Silber nello studio dell'azione della luce sopra un miscuglio di aldeidi aromatiche e nitrobenzolo⁽⁴⁾, mi fecero pensare a ripetere la stessa reazione sostituendo all'aldeide alcuni suoi derivati azotati: fenilidrazoni, ossime, basi di Schiff corrispondenti, ed azine. In questa Nota comunico i risultati ottenuti esponendo alla luce un miscuglio di benzalfenilidrazone e nitrobenzolo.

Nella reazione fra aldeide benzoica e nitrobenzolo sotto l'azione della luce si ha che l'aldeide si ossida ad acido benzoico, mentre il nitrobenzolo si riduce successivamente a nitrosobenzolo, fenilidrossilamina ed anilina.



⁽¹⁾ Osservando i risultati non può sfuggire che le differenze fra i valori numerici del 1° e del 2° membro dell'equazione (2) sono sempre di segno positivo. La causa dipende certamente dal non aver mai raggiunto il regime permanente, poichè non è probabile che in tutte le esperienze il segno dell'errore occasionale sia stato sempre lo stesso. Fu in causa di gravi dubbi di questa natura, e di incertezze nel valore del grado di dissociazione, che ho scartato tre esperienze eseguite prima delle qui riportate; ma pur esse verificavano meglio la (2), che la (5).

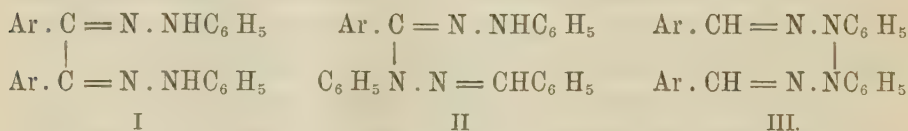
⁽²⁾ Naccari, Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, 5, 6, 1° sem. 1897.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

⁽⁴⁾ Ciamician e Silber, Gazz. Chim. Ital., 36, 2°, 172 (1906).

Come era da aspettarsi lo schema della reazione fra nitrobenzolo e l'idrazone della benzaldeide è perfettamente paragonabile a quello della reazione fra nitrobenzolo ed aldeide: l'idrazone si ossida mentre il nitrobenzolo si riduce.

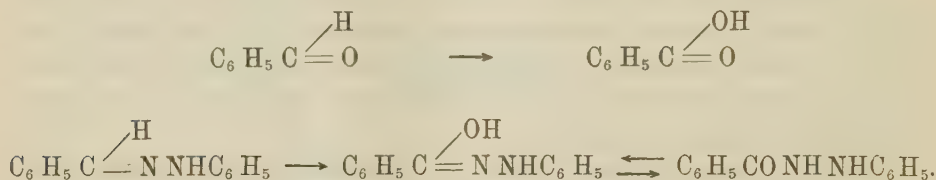
Come è noto dalle ricerche di G. Minunni ⁽¹⁾, di E. Bamberger ⁽²⁾ e di altri ⁽³⁾, gli aldeidoidrazoni aromatici per ossidazione nei modi più svariati, danno luogo alla formazione di osazoni (I), deidroidrazoni (II) e ari-
lidendifenilidrotetrazoni (III).



Lo schema della reazione può esser così rappresentato



Il modo di ossidarsi del benzalidrazone alla luce per azione del nitrobenzolo è profondamente differente: l'idrazone fissa al gruppo metinico un atomo d'ossigeno, dando luogo alla β -benzoilfenilidrazina, analogamente al modo di ossidarsi nelle stesse condizioni dell'aldeide benzoica



La reazione viene complicata dal fatto che una parte notevole dell'idrazone si idrolizza in aldeide e fenilidrazina, che reagiscono per conto loro col nitrobenzolo e coi prodotti di riduzione di questo.

I prodotti che sono riuscito a riconoscere sono: β -benzoilfenilidrazina che rappresenta il prodotto principale, aldeide benzoica, acido benzoico, nitroso benzolo, benzilidenanilina, benzolo, azoto, ed infine una sostanza basica non caratterizzata.

⁽¹⁾ Gazz. Chim., 1892; 22, 2°, 217; id. 1896, 26, 1°, 441; id. 1897, 27, 2°, 219; id. 1897, 27, 2°, 244; id. 1897, 27, 2°, 277; id. 1899, 29, 2°, 420; id. 1899, 29, 2°, 434; id. 1899, 29, 2°, 437.

⁽²⁾ E. Bamberger e W. Pemsel, Berichte, 36, 57, 92; E. Bamberger e Grob, Berichte, 34, 2017, id. id. Berichte, 34, 523.

⁽³⁾ H. v. Pechmann, Berichte, 26, 1045, 27, 2920; H. Ingle e H. H. Mann, Jour. of Chem. Soc., 1895, 606; Japp e Klingemann, Ann. d. Chem., 247, 222.

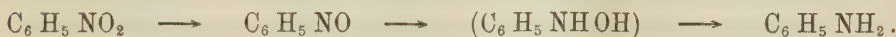
Certamente assieme a queste sostanze, molte altre se ne potranno formare; anzi in un miscuglio di tante sostanze e che così facilmente si trasformano e reagiscono fra loro è da aspettarsi che a seconda della durata dell'insolazione si ottengano nuove sostanze mentre alcune altre non si riscontrano più affatto: così distillando in corrente di vapore il miscuglio della reazione, dopo eliminata la β -benzoilfenilidrazina, osservai una sola volta che le prime porzioni passavano intensamente colorate in verde smeraldo per il nitrosobenzolo. Altre volte non ho osservato tale colorazione.

Date le sostanze riconosciute, l'andamento della reazione può essere spiegato molto verosimilmente così: il benzalidrazone in massima parte si ossida nel modo su accennato, ed il resto si idrolizza in benzaldeide e fenilidrazina. La benzaldeide in parte rimane inalterata, in parte viene ossidata ad acido benzoico, in parte poi si combina coll'anilina, che si origina dal nitrobenzolo, per dare benzilidenanilina.

La fenilidrazina poi col nitrobenzolo dà, come è noto, anilina, benzolo, ed azoto



Dei prodotti di riduzione del nitrobenzolo, fu riconosciuto il nitrosobenzolo e l'anilina (combinata alla benzaldeide). Non è da escludersi che anche in piccola quantità non si possa rinvenire fra i prodotti della reazione qualche prodotto di trasformazione della fenilidrossilamina. Lo schema della riduzione del nitrobenzolo, anche in questo caso è il seguente:



La reazione fra nitrobenzolo e benzalfenilidrazone va, nel senso su esposto, solamente alla luce: le prove di confronto fatte all'oscuro ed alla temperatura ordinaria provarono che le due sostanze non reagiscono affatto; alla temperatura del bagno-maria bollente, le due sostanze reagiscono molto lentamente ed in tutt'altro senso.

Allo scopo di vedere se per azione del nitrobenzolo alla luce le aldeidi ed i suoi derivati azotati si comportino allo stesso modo



furono iniziate, come fu detto più avanti, le ricerche oltre che su altri aldeidoidrazoni sulle aldossime, aldazine ed altri derivati azotati.

Descrizione delle esperienze.

Gr. 50 di benzalfenilidrazone furono sospesi in 250 gr. di nitrobenzolo puro bollente a 207° ⁽¹⁾ ed il tutto esposto al sole dal 5-2-07 al 9-7-07. In alcune prove precedenti, io ho adoperato dei tubi chiusi: dopo un certo tempo uno di questi esplose; un altro al momento dell'apertura, per l'enorme pressione dovuta all'azoto che si forma nella reazione, esplose con grande violenza. Per ovviare a questi inconvenienti, in queste esperienze io adopero dei tubi muniti di una valvola a mercurio.

Durante l'esposizione l'idrazone si sciolse lentamente, e dal liquido, che assunse una tinta scura, si andarono svolgendo delle bollicine gassose.

All'apertura del tubo e smovendo il liquido si ebbe un abbondante precipitato, formato da una sostanza bianca che dall'alcool si ottiene sotto forma di aghi bianchi appiattiti fondenti a 168°.

All'analisi si ottennero dei numeri concordanti con quelli richiesti dalla β -benzoilfenilidrazina.

gr. 0,1212 di sost. diedero gr. 0,3280 di CO₂ e gr. 0,0647 di H₂O

gr. 0,1396 di sost. diedero cm³ 15,8 di azoto (10°, 767 mm).

C₁₃ H₁₂ ON₂ Calcolato C 73,58; H 5,66; N 13,21.

Trovato " 73,80; " 5,92; " 13,67.

La sostanza, come la β -benzoilidrazina, dà la reazione di Bulow, è solubile negli alcali e riprecipitabile cogli alcali. Scaldata in tubi chiusi a 100° con acido cloridrico si scompone in acido benzoico e fenilidrazina, quest'ultima riconosciuta trasformandola in benzalfenilidrazone.

Il liquido da cui fu separata la benzoilfenilidrazina venne distillato in corrente di vapore. Le prime porzioni del distillato, colorate in verde-smeraldo, furono raccolte a parte ⁽²⁾. La quantità di nitroso-benzolo contenuta era certamente molto piccola: la colorazione verde spariva per aggiunta di acidi ed alcali concentrati, come pure spariva lasciando a sè il liquido per qualche tempo. Da queste prime porzioni di distillato, ridistillando la parte che non si mescolava con l'acqua, si potè isolare un liquido bollente a 82° e che fu riconosciuto per benzolo.

Tutto il liquido distillato assieme al vapore d'acqua, si divide in due strati, uno acquoso che fu trascurato perchè non conteneva che tracce di sostanze organiche, ed uno strato oleoso che galleggiava di color giallognolo.

⁽¹⁾ Mescolando l'idrazone col nitrobenzolo si ha immediatamente una colorazione giallo-rossa, dovuta molto probabilmente alla formazione di un prodotto d'addizione del tipo di quelli da me studiati. Vedi Gazz. Chim., 1906, 2°, 94.

⁽²⁾ Come ho detto avanti la colorazione verde non fu osservata che una sola volta. In queste prime porzioni fu però sempre riconosciuto il benzolo.

Questa sostanza oleosa separata dall'acqua e lavata con soluzione di carbonato sodico, cedette a questo una piccola quantità di acido benzoico; agitati con una soluzione di bisolfito, cedette una piccola quantità di benzaldeide, riconosciuta all'odore ed al suo idrazone. La sostanza oleosa lavata ripetutamente con acqua e seccata con cloruro di calcio, fu distillata a pressione ordinaria col che passò quasi tutta a 207° : era quindi nitrobenzolo.

In fondo al pallone della distillazione rimane una massa nera che stando a sè dopo 24 ore si rapprende quasi completamente. La sostanza cristallina che così si ottiene liberata dall'olio, che la inquina, su porcellana porosa, fu cristallizzata dall'alcool metilico, sciogliendola a freddo e facendola precipitare raffreddando fortemente con ghiaccio e sale. Si ottennero così delle scaglie incolori fondenti a 49° come la benzilidenanilina. Una determinazione d'azoto confermò che si trattava di tale sostanza.

Gr. 0,1426 di sost. diedero cc. 9,6 di azoto (752^{mm} , 12°).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ Calcolato N 7,73 Trovato N 7,95.

Scaldata con acido cloridrico si scinde in benzaldeide e anilina. Il contenuto del pallone dopo la distillazione in corrente di vapore era formato da uno strato acquoso e da un olio bruno che sta al fondo. Lo strato acquoso conteneva una piccola quantità di acido benzoico. La sostanza oleosa separata dall'acqua fu estratta a lungo con ligroina: rimase indietro una sostanza resinosa da cui non si riuscì ad estrarre alcuna sostanza cristallina. La ligroina lasciò separare per raffreddamento piccole quantità di β -benzoilfenilidrazina, e per evaporazione rimase indietro una sostanza oleosa solubilissima a caldo in ligroina, insolubile a freddo in poca ligroina e che lasciata a sè non accennò a cristallizzare. Sciolta in etere anidro e facendo passare attraverso la soluzione eterea una corrente di acido cloridrico gassoso, si separò una sostanza cristallina che fu ricristallizzata sciogliendola in alcool e precipitandola con etere.

Questo cloridrato forma aghetti incolori fondenti a 191° ; ossidato con acido cromatico dà chinone. Data la piccola quantità di sostanza che si ottiene tutte le volte non fu possibile studiarla ulteriormente.

Il gas che si sviluppa dal miscuglio di idrazone e nitrobenzolo è azoto: non arde, non mantiene la combustione, non viene assorbito dalla potassa, non viene assorbito dal solfato ferroso.

Una piccola quantità del miscuglio di idrazone e nitrobenzolo fu per un ugual tempo tenuto all'oscuro in un tubo chiuso alla lampada. All'apertura del tubo non si notò alcuna pressione, come pure si riottenne tutto l'idrazone inalterato.

In una seconda esperienza fu riscaldato alla temperatura del b. m. bol-
lente, un miscuglio di gr. 20 di idrazone e gr. 100 di nitrobenzolo per circa
90 ore. Durante il riscaldamento non si osservò alcuno sviluppo gassoso.
Alla fine di questo tempo per raffreddamento si depositò una grande quan-
tità di idrazone inalterato (circa 15 gr.). Per distillazione in corrente di va-
pore del nitrobenzolo si potè recuperare ancora una piccola quantità di idra-
zone. Nel nitrobenzolo distillato si potè riconoscere piccola quantità di ben-
zaldeide. Il resto dell'idrazone si era resinificato.

Chimica. — *Su un nuovo concetto di elemento.* Nota di ALDO
MIELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il concetto che si ha attualmente di elemento non è a mio parere mondo
da difetti assai gravi, e tali anche da rendere desiderabile un cambiamento
di esso. Questi difetti si possono raggruppare in due classi: in quelli insiti
nella definizione stessa e che non sono eliminabili che con un cambiamento
del concetto, ed in quelli che emergono perchè la volontà degli scienziati si
mette in contraddizione con la definizione già accettata. Esaminerò con la
massima brevità queste due serie di difetti, tanto più che dell'attuale con-
cetto di elemento farò in altro luogo una lunga critica.

Anzitutto è da eliminarsi una pseudodefinizione di elemento che, seb-
bene vuota di senso per se stessa, può ricorrere alla mente di qualcuno
forse troppo imbevuto di teorie meccanicistiche (¹). Si dice che le sostanze sono
formate di molecole, e che le molecole sono formate di atomi; ultimamente
si dice ancora che gli atomi sono formati di elettroni. Non intendo discu-
tere qui queste asserzioni; voglio rilevare solamente come in base ad
esse si definiscano come elementi le sostanze le molecole delle quali
sono formate tutte da atomi della stessa specie, come reazioni chimiche
quelle nelle quali si ha un cambiamento di aggruppamenti di atomi nelle
diverse molecole, come reazioni radioattive quelle nelle quali si ha una ca-
tastrofe atomica con conseguente fuggi fuggi di elettroni. Ora queste defini-
zioni sono evidentemente nulle perchè, ammessa e non concessa l'esistenza
delle molecole, degli atomi e degli elettroni come costituenti gli atomi
stessi, non esiste alcun criterio per vedere o per esaminare queste molecole
e questi atomi.

La definizione che ora si dà in generale del concetto di elemento si
può, salvo qualche aggiunta non essenziale, far rimontare fino a R. Boyle.

(¹) Al danno di queste ho fra l'altro accennato in due pubblicazioni. Rivista scien-
tifico-industriale, 39 (1907) pag. 91 e 141.

Essa suona così: Si dicono elementi quelle sostanze che noi non siamo riusciti a scomporre in sostanze più semplici. Nella forma più rigorosa data ultimamente da Ostwald si definiscono come elementi quelle sostanze che sottoposte a variazioni qualunque di temperatura e pressione (o anche di altri fattori d'intensità) formano sempre fasi ilotropiche, ossia si conservano sempre con le proprietà di individui chimici.

Questa definizione, a me sembra, ha due difetti principali. Quella di includere come dogma l'esistenza di elementi così definiti, fatto questo che può essere il risultato di ricerche ulteriori, non l'espressione di una definizione che da queste deve essere indipendente e che deve solamente avere una utilità per i simboli e l'economia che introduce; quella inoltre di dare come elementi, non un certo gruppo di sostanze definite per loro proprietà specifiche, accessibili direttamente od indirettamente ai nostri sensi, indipendenti da noi, ma invece un gruppo provvisorio, i componenti del quale non sono caratterizzati da alcunchè di speciale, e che di giorno in giorno, con le nuove scoperte può cambiare nel numero e nella qualità. I difetti insiti nella definizione sono dunque quelli che essa annette qualcosa di *assoluto* e che essa è del tutto *soggettiva*.

Il difetto del concetto attuale di elemento che proviene dalla volontà degli scienziati, perchè questa si mette in conflitto con la definizione già data, è dovuto al fatto seguente: Durante il secolo XIX si era giunti ad un gruppo di elementi che presentava il vantaggio di una grande comodità per ragioni che tutti sanno e che qui è inutile ripetere; le esperienze ultime sui fenomeni radioattivi hanno mostrato come gli elementi già ammessi dovevano in parte essere riconosciuti come composti, cosa questa che cagionava degli svantaggi in molti casi. Molti scienziati si sono sforzati allora di conservare la definizione antica, pur facendo in modo che gli elementi già ammessi si dovessero ancora considerare come elementi ad onta della loro scomponibilità. E, trascurando la distinzione insostenibile basata sugli atomi e sugli elettroni, si è voluto vedere una diversità di qualità (non solamente di quantità) fra le reazioni ordinarie nelle quali si può arrivare solamente agli elementi e quelle radioattive nelle quali gli elementi si trasmutano fra di loro. Nel lavoro del quale ho parlato più sopra mi tratterò lungamente per dimostrare appunto come non possa farsi una distinzione di qualità fra le reazioni ordinarie e radioattive ⁽¹⁾, e come la soluzione di continuità che in un certo senso osserviamo fra di esse debba esistere solamente *per noi* essendo collegata alle nostre condizioni di esistenza. È chiaro dunque che volendo conservare la definizione che possiamo dire di Boyle, oltre i difetti inerenti a questa ci si mette in *contraddizione con la nostra volontà*.

(1) Ho già accennato a questo in un lavoro pubblicato nel supplemento annuale della *Enciclopedia di Chimica*. Torino, cfr. vol. 23 (1907) pag. 224 e seg.

Per le cose anzidette si è venuto manifestando un senso di malessere nel costringere le nostre teorie nella vecchia definizione, e questo senso si è reso veramente palese dopo le scoperte sulla radioattività. Tutti o quasi tutti sentono ora il bisogno che il vecchio concetto venga modificato. Così, per citare una opinione espressa in un libro uscito or sono pochi giorni ⁽¹⁾, Sydney Young parlando del concetto che ci occupa e volendo conservare il gruppo antico degli elementi dice: « If, then, an element be defined as a substance which cannot, *by any means known to us*, be decomposed *at will* into simpler forms of matter, it will be correct to classify, not only the metals uranium and thorium, but also the radio-active gaseous emanation as element ». Ma è costretto ad aggiungere subito: « In the light of Ramsay's recent observation of the disintegration of copper, however, it appears probable that the definition will require modification ».

Per ovviare a questi varî inconvenienti, e per raggiungere anche vantaggi maggiori, io ho proposto pochi mesi or sono in un articolo pubblicato nella Rivista Scientifico-industriale di Firenze ⁽²⁾ una nuova definizione di elemento corrispondente ad un nuovo concetto. Rimando all'articolo citato per la definizione e per gli esempi riportati, od anche all'articolo più ampio che pubblicherò fra breve tempo; qui do solamente un accenno del carattere principale della nuova definizione e dei suoi principali vantaggi.

Il punto di partenza sul quale mi sono basato per stabilire la definizione è di eliminare ogni e qualunque concetto di assoluto. Perciò io non vengo a ricercare *fino a che punto* noi potremo, chi sa quando, arrivare a trasmutare le sostanze, o per lo meno ad osservare queste trasmutazioni o, peggio ancora, quali siano i *veri* (!) elementi primordiali, ma mi occupo di sapere solamente *quali* siano le trasformazioni *possibili* colle sostanze e con i mezzi *con i quali agisco*. Di qui viene la introduzione nel concetto di elemento e del sistema di sostanze che io considero, e del campo di condizioni fisiche nel quale esso si trova. In modo analogo in algebra od in geometria, quando si parla della risolubilità di un problema, si dicono, o si sottintendono sempre come conosciuti, gli elementi matematici o le operazioni che *vogliamo* o *possiamo* adoperare. E il risultato viene diverso secondo che si adoperano i numeri reali od anche i complessi, le funzioni algebriche o le ellittiche, il compasso e la riga o curve di ordine superiore o trascendenti.

Così pure nello stabilire la mia definizione ho cercato, e questo in modo simile a quello adoperato da Ostwald nel modificare la dizione dell'antica

(¹) Sydney Young, *Stoichiometry*, London, 1908. Le parole citate si trovano a pag. 5. Il corsivo è dell'autore.

(²) Vol. 39 (1907) pag. 133. — Un *Autoreferat* di questo articolo si trova nel *Physikalisch-chemisches Centralblatt*, Vol. V (1908) pag. 97.

definizione, di tenermi immune da concetti estranei, e forse assai metafisici di corpi semplici o composti e simili. Ho procurato infine di dare alla definizione una forma tale che essa mostri chiaramente che cosa ci si può attendere dal concetto di elemento; l'ottenimento cioè di un certo numero di simboli, che, per essere adoperati con la maggiore utilità possibile nella scienza, devono, a seconda del caso trattato, essere nel numero minore compatibile con l'esatta descrizione di alcune proprietà di sistemi di sostanze, e con l'istituzione di efficaci previsioni delle reazioni che in questi sistemi possono avvenire.

Consequentemente alle suddette premesse la mia definizione suona così:

Si abbia un dato sistema di sostanze ed un dato campo di condizioni fisiche. Definiremo allora come elementi di quel dato sistema, entro quel dato campo, un gruppo di sostanze che vengono trovate nella maniera seguente. Si trovano le componenti (nel senso della regola delle fasi) del sistema ⁽¹⁾; queste componenti si considerano in un sottosistema qualunque del sistema, ed entro un sottocampo qualunque del campo considerato e si ripete l'operazione di trovare le componenti di questi. Le componenti devono però venire scelte con la condizione che esse siano tali che esprimano la composizione di una fase qualunque del sistema con formule aventi coefficienti tutti positivi. In tal modo si ha in ogni caso un sistema univocamente determinato di componenti ⁽²⁾. Si ripete l'operazione di ricerca delle componenti costruendo tutti i sistemi ed i campi possibili con le date condizioni. Si arriverà finalmente ad un gruppo di componenti non ulteriormente scomponibile e che diremo essere quello degli elementi di quel dato sistema in quel determinato campo.

I vantaggi che offre la nuova definizione, oltre quello di eliminare i difetti sopra rammentati, sono diversi. Rammenterò qui solamente che, a seconda dello scopo che uno vuol conseguire o delle comodità delle quali vuole usufruire, si può fare una scelta adatta di un sistema e di un campo in modo che secondo il caso si avrà un gruppo di elementi piuttosto che un altro. Così la chimica ordinaria potrà scegliere sempre un sistema ed un campo adatto affinchè vengano come elementi quelli che ora tanto opportunamente sono compresi nel sistema periodico o che presentano proprietà caratteristiche per lo spettro. Il gruppo degli elementi invece dovrà variare per chi vorrà occuparsi dei fenomeni di radioattività, e così pure dovrà es-

(¹) Credo utile riportare la definizione di componente secondo Ostwald, Findlay, ecc.: Quelle sostanze che variando indipendentemente le une dalle altre possono esprimere sotto forma di un'equazione chimica la composizione di una fase qualunque di un sistema quando esso si trova in stato di equilibrio, e che sono nel minor numero possibile, si dicono componenti di questo sistema.

(²) Univocamente determinato nel senso che, nel caso si abbiano due (o più) gruppi nel quale una componente è diversa, questa e quella che essa sostituisce siano perfettamente equivalenti l'una all'altra. Così potranno in generale essere equivalenti e quindi sostituibili l'una all'altra acqua e ghiaccio, solfo trimetrico e solfo monoclinico, ecc.

sere un altro per chi si vuole occupare di un dato sistema ristretto a poche sostanze e ad un non grande campo di condizioni fisiche, come può accadere principalmente nello studio di questioni che trovano la loro applicazione nella tecnica.

P. S. Nel *Chemisches Centralblatt* (1908, vol. I, pag. 435) è comparsa una recensione del mio articolo già citato che venne pubblicato nella *Rivista Scientifico-Industriale*. Sorvolando su alcune inesattezze in essa contenute, bisogna però che rilevi un punto nel quale è stato completamente frainteso il mio pensiero.

Si legge infatti: « Betrachtet man all die unendlichen, möglichen physikalischen Bedingungen, so würde man schliesslich auf ein einziges Element geführt werden ». Ora l'affermazione *dogmatica* dell'esistenza di un unico elemento non solamente è ben lungi dal mio pensiero, ma nemmeno io l'ho espressa nell'articolo citato. In questo dicevo semplicemente che estendendo all'infinito il campo delle condizioni fisiche (ossia tendendo al limite con campi sempre più grandi) si poteva dare la *possibilità* di arrivare, per un tale sistema e campo, ad un solo elemento, e che in tal caso la composizione di una data fase sarebbe allora solamente data dalle condizioni fisiche. Ed ho aggiunto inoltre espressamente che un tal caso, nè lo ammettevo, nè lo ripudiavo, e ciò perchè non solamente è l'esperienza quella che potrà darci in avvenire un criterio col quale potremo giudicare se coll'allargare del campo si tenda a ridursi ad un solo elemento, ma anche perchè può darsi il caso di non giungere mai a poter risolvere questa questione.

Chimica. — *Sulla costituzione dell'acido fosforoso*. Nota di F. CARLO PALAZZO e di F. MAGGIACOMO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Agronomia. — *I terreni agrari di trasporto, con particolare riferimento alla Campagna Romana*. Nota di G. DE ANGELIS D'OSSAT, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Geologia. — *Il Miocene della provincia di Messina*⁽¹⁾. Nota preventiva di LUIGI SEGUENZA, presentata dal Socio STRUEVER.

Sebbene molti autori si siano occupati brevemente o per incidenza del Miocene della provincia di Messina, pure le notizie che si hanno di questo periodo geologico sono così sommarie che non bastano a dare di esso un'idea esatta e completa.

Infatti manca un esame sulla distribuzione topografica del nostro Miocene, essendo stati accennati dagli autori gli affioramenti più importanti e di essi non conoscendosi la tettonica che solo può apparire evidente quando tutti o la maggior degli affioramenti saranno noti e studiati. Si è poi trascurato sin oggi lo studio dettagliato delle faune fossili racchiuse negli strati di quel periodo, in maniera che non si conoscono la successione e l'entità delle dette faune per ogni affioramento e quindi anche la coetaneità di esse con altre faune di giacimenti vicini o discosti.

Ciò ha portato al fatto di erronee interpretazioni cronologiche, non solo, ma ha dato per un fascio di strati un'unica fauna che è costituita dai rappresentanti di varie zone consecutive che insieme confusi non mostrano affatto la esatta facies faunistica nè delle singole zone, nè dell'assieme di esse, differendo la fauna di ogni zona da quella della zona soprastante e sottostante.

Giuseppe Seguenza accenna in varie pubblicazioni⁽²⁾ al Miocene messinese. Però bisogna ricordare che nei suoi lavori antecedenti al 1868 egli riuniva al Miocene anche le marne a *Foraminiferi* soprastanti alla serie gessoso-zolfifera e i calcari a *Brachiopodi* e *Polipai* sovrapposti a dette marne, rispettivamente appartenenti ai piani Zancleano e Astiano. Da quell'anno egli andò modificando le sue opinioni riguardo a questi due membri del nostro Pliocene collocandoli al loro vero posto con l'istituzione del piano Zancleano⁽³⁾ e le successive modifiche ad esso apportate in seguito⁽⁴⁾.

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto Geologico della R. Università di Messina.

(2) Seguenza G. — *Notizie succinte intorno alla costituzione geologica dei terreni terziari del distretto di Messina*. Messina (T. Capra) 1862.

Id. — *Sulla formazione miocenica di Sicilia. Ricerche e considerazioni*. Messina 1862 (estratto dalla « Politica e Commercio »).

(3) Seguenza G. — *La formation zancléenne ou sur une nouvelle formation tertiaire*. Bull. de la Soc. Géol. de France, 2^e série, t. XXV, Paris 1868.

(4) Seguenza G. — *Studi paleontologici sulla fauna malacologica dei sedimenti pliocenici depositatisi a grandi profondità*. Boll. della Soc. Malacol. Ital., anno 1873. Pisa 1873.

Egli a più riprese ricorda i componenti svariati del nostro Miocene senza precisare a quali piani sono da rapportarsi ⁽¹⁾, e li divide nelle zone seguenti:

7. Sabbie e marne con ammassi di gesso.
6. Molasse ed argille fossilifere con strati lacustri.
5. Calcare a modelli.
4. Conglomerato di ciottoli cristallini.
3. Argille e molasse senza fossili.
2. Calcare a *Briozoi* passante a sabbie ed argille grigie.
1. Arenarie ed argille dell' Oligocene.

Nell'ultimo periodo dei suoi studi sui terreni terziari dell'Italia meridionale, il Seguenza riferì le dette zone ai seguenti piani geologici ⁽²⁾:

- zona 7. Messiniano
" 6. Tortoniano
" 5. Elveziano
" 4 e 3. Langhiano
" 2. Aquitaniano
" 1. Tongriano.

Cortese ripete con qualche modificazione, la stessa suddivisione in zone data dal Seguenza, riepilogando col quadro seguente ⁽³⁾:

- Messiniano - Calcare concrezionato siliceo
" - Argille azzurrognole con ammassi di gesso
Sarmatiano - Marne fogliettate silicee (*Tripoli*)
Tortoniano - Argille e arenarie tenere lacustri, estuarine, marine
" - Argille sabbiose alterne ed arenarie
" - Arenarie grossolane grigio-giallastre. Conglomerati
" - Conglomerato di ciottoli cristallini
Elveziano? - Arenarie calcarifere con *Coralli*, bacchette di *Echini*.
" - Calcarei sabbiosi cloritici a *Cellepore* e *Briozoi*
Tongriano? - Arenaria silicea a grani traslucidi
" - Arenarie scagliose
" - Argille brune, rossastre, scagliose
" - Argille sabbiose e straterelli di arenaria.

⁽¹⁾ Seguenza G. — *Brevissimi cenni intorno la serie terziaria della provincia di Messina*. Boll. del R. Comit. Geol. d'It., anno 1873, n. 9-10, pagg. 259-265. Firenze 1873.

⁽²⁾ Seguenza G. — *Le formazioni terziarie della provincia di Reggio (Calabria)*. Atti della R. Acc. dei Lincei. Memorie della Classe di Sc. fis. mat. e nat., anno CCLXXVII (1879-80) Roma 1879.

⁽³⁾ Cortese E. — *Brevi cenni sulla geologia della parte N. E. della Sicilia*. Bollettino R. Com. Geol. d'It., anno 1882, n. 5-6. Roma 1882.

Baldacci conferma nelle linee generali la suddivisione del Miocene messinese data dagli autori predetti e ne distribuisce le zone ai vari piani nel modo seguente ⁽¹⁾:

Serie gessoso-zolfifera	-	Calcere privo di zolfo
"	"	- Argille azzurrognole con gesso
Sarmatiano	-	Tripoli fogliettati molto micacei
Tortoniano	-	Conglomerati arenarie e argille
"	-	Marne e argille sabbiose
"	-	Arenarie micacee, conglomerati
Elveziano-Langhiano	-	Conglomerato quarzoso a piccoli elementi
"	"	- Calcere concrezionato a lumachella
Aquitano-Bormidiano	-	Arenarie giallastre, Calcarei a <i>Briozoi</i>
"	"	- Argille brune, scagliose. Aren. quarzose

Risulta intanto evidente la disparità di pareri degli autori sopracennati per ciò che riguarda il riferimento delle varie zone ai piani geologici miocenici ed anche nella suddivisione delle zone stesse, e nei limiti inferiori del Miocene nostro.

In varie pubblicazioni io ebbi occasione di occuparmi del Miocene messinese e siciliano, specie per ciò che riguarda la parte superiore di esso. Infatti studiando la fauna mammologica di Gravitelli presso Messina ⁽²⁾ vi riconobbi le seguenti specie, tutte nuove per la Sicilia e tra cui varie nuove per l'Italia:

<i>Semnopithecus monspessulanum</i>	Gerv.
<i>Machairodus ogygia</i>	Kaup. sp.
<i>Ictitherium hipparionum</i>	Gaud. (Gerv. sp.)
"	<i>Orbigny</i> Gaud.
<i>Gazella deperdita</i>	Gaud. (Gerv. sp.)
<i>Antilope</i>	sp.
<i>Tragocerus</i>	sp.
<i>Sus erymanthius</i>	Roth. et Wag.
<i>Hippopotamus sivalensis</i>	Falc. et Caut.
<i>Rhinoceros Schleiermacheri</i>	Kaup.
<i>Mastodon Borsonis</i>	Hays.
"	<i>Turicensis</i> Schinz.

⁽¹⁾ Baldacci L. — *Descrizione geologica dell'Isola di Sicilia*. Memorie descrittive della Carta geologica d'Italia. Roma 1886.

⁽²⁾ Seguenza L. — *I vertebrati fossili della provincia di Messina*. P. II, *Mammiferi e geologia del piano Pontico*. Boll. Soc. Geol. It., vol. XXI, fasc. 1°, pagg. 115-175, tav. V-VII. Roma 1902.

Id. — *Nuovi resti di Mammiferi pontici di Gravitelli presso Messina*. l. c., vol. XXVI, fasc. 1°, pagg. 89-122, tav. V-VII. Roma 1907.

Potei quindi dimostrare che il detto orizzonte deve essere riferito al piano Pontico per l'affinità della fauna predetta con quelle di Pikermi, Samos, M. Lébéron e simili, e non al Tortoniano come erasi fatto sino allora e che nel messinese alla fauna dell'orizzonte di Pikermi si associa una specie di *sewalik* (India settentrionale). Nel primo dei due lavori su tale fauna ed in altro successivo sui giacimenti siciliani di salgemma ⁽¹⁾, provai che le marne fogliettate silicee intese col nome di *tripoli*, che nella provincia di Messina stanno nella eguale posizione stratigrafica della maggior parte dei tripoli del centro dell'Isola, cioè al di sotto dei gessi, calcari concrezionati, marne e molasse costituenti la serie zolfifera, non potevano riferirsi, come si era fatto con precedenza, al Sarmaziano, essendo essi tripoli sovrapposti ad una zona certamente pontica, quale è quella delle marne lacustri con i mammiferi predetti, e sottostando, come dissi, ad altra zona indubbiamente pontica, quella cioè del calcare concrezionato vicario di una delle zone della serie zolfifera.

In sèguito a tali accertamenti credetti utile di iniziare uno studio completo sul Miocene messinese, ed ho da tempo incominciato a raccogliere materiali ed osservazioni che richiedono un accurato esame e la visita di numerose località, e ciò malgrado sin da ora danno la certezza di importanti risultati.

Infatti prendendo ad analizzare uno dei tanti affioramenti si vede subito che le molasse alternanti ad argille date dagli autori per unica zona con fauna uniforme tortoniana, contengono faune diverse succedentisi a diversi livelli e racchiuse in rocce differenti le une dalle altre, che accusano varia origine essendo alcune marine, altre lacunari, altre palustri.

Così per esempio nel territorio di S. Pier Niceto e limitrofi si svolge un'interessante sezione naturale risultante dei seguenti membri del Quaternario, Pliocene, Miocene, Eocene ed Arcaico:

Alluvione quaternaria
Sabbie calcarifere cementate
Calcare a *Brachiopodi*
Marne a *Foraminiferi*
Calcare concrezionato
Tripoli
Argille sabbiose con lignite e *Mammiferi*
Sabbie a grandi ostriche
Molassa con ricca fauna, prevalentemente *Ceritii*
Arenaria calcarifera a *Polipai* e modelli di *Molluschi*.
Conglomerato di ciottoli cristallini.

(1) Seguenza L. — *I giacimenti di salgemma di Sicilia e la loro età geologica.*
Atti R. Acc. Peloritana, vol. XIX, fasc. 1°, Messina 1905.

Molasse ed arenarie micacee senza fossili
Molasse a *Briozoi* e *Cidaris*
Calcarea a *Cellepore*
Argille scagliose varicolori con straterelli calcarei
Gres
Conglomerati
Rocce cristalline

Nel territorio di Rometta ho potuto osservare una serie costituita da:

Alluvione quaternaria
Sabbie calcarifere cementate
Calcarea a *Terebratula minor*
Sabbie a fauna pliocenica
Marne a *Foraminiferi*
Calcarea concrezionato
Marna fogliettata a *Globigerina*
Argille con *Molluschi* e *Foraminiferi*
Molassa ad ostriche
Argilla con *Molluschi*
Conglomerati e Molasse alternanti
Tracce di calcarea a *Cellepore*
Rocce cristalline.

Nel territorio di Patti ho potuto rilevare la seguente successione di strati:

Alluvione quaternaria con lenti marnose
Sabbie, marne e calcari
Marne a *Foraminiferi*
Calcarea concrezionato
Marne fogliettate a *Globigerina*
Sabbie argillose a grandi ostriche
Sabbie argillose con piccole ostriche
Sabbie a *Ceritii*
Argille a piccoli *Cardium* ed altri molluschi
Calcari e arenarie a *Cellepore* e denti di *Squali*
Argille scagliose con alternanti straterelli calcarei.

Nel territorio di Salice ho riveduto la zona a *Globigerina* sotto al calcarea concrezionato e sopra la zona a gessi. Tale zona a *Foramiferi*, sebbene spesso nettamente fogliettata, non può confondersi, come forse è stata confusa, con i tripoli, per la sua posizione ed anche per la fauna, essendochè

nei tripoli, sebbene si rinvenivano sovente dei *Foraminiferi*, pure la massa è costituita da *Radiolari*, *Diatomee* e spicule di spugne.

Nel territorio di S. Stefano di Camastra ho potuto raccogliere in una zona affiorante presso il vecchio Camposanto, un numero rilevante di *Ceritii* del tipo *rubiginosum* Eichw., *obliquistoma* G. Seg., *pictum* Tichw., eguali a quelli trovati nelle zone a *Ceritii* delle altre località sopraccennate.

Il fatto stesso che tali forme si trovano in numero abbondantissimo di esemplari di cui io possiedo parecchie migliaia raccolte in poche ore in questa e nelle altre località, mi fa ritenere, con molta probabilità, che questa zona a *Ceritii* e parte di quelle che l'accompagnano o la surrogano in qualche località, debbono rappresentare il vero *Sarmaziano* della provincia di Messina, sottopiano geologico al quale erano stati erroneamente riferiti i tripoli della regione.

Ciò se da un canto ha interesse cronologico, inquantochè mette in evidenza presso di noi la parte superiore del Tortoniano con facies sarmatica, d'altro canto conferma ancora più il mio asserto, che i tripoli sottostanti immediatamente alla serie zolfifera di Sicilia non rappresentano il Sarmaziano ma una zona del Pontico.

In pari tempo viene anche estesa alla Sicilia con questo rinvenimento la distribuzione geografica del Tortoniano superiore con facies sarmatica a *Ceritii* propria della valle del Danubio che il Suess ritenne esclusiva dell'Europa orientale.

La presenza poi di una zona a *Globigerina* al di sotto del calcare concrezionato e ad esso concordante aumenta maggiormente i legami stratigrafici tra questo e la soprastante marna zancleana a *Foraminiferi* anch'essa concordante col predetto calcare, non solo, ma rende più evidente anche per la nostra regione l'ambiente di formazione di detto calcare depositatosi a rilevante profondità, stando esso come si è detto, tra due zone batometriche di mare profondo quale è quella sottostante a *Globigerina* da me testè scoperta e quella zancleana a *Foraminiferi* soprastante, ormai dimostrata di mare profondo.

Oltre alla zona a *Globigerina*, per ciò che riguarda la fauna microscopica, ho potuto osservare che questa varia verticalmente da zona a zona, ma spesso si conserva costante orizzontalmente; per esempio ho potuto accertare la presenza di una zona a *Polystomella*, spesso unico *Foraminifero* dello strato, che si presenta costantemente allo stesso livello in varie località anche distanti tra loro.

Tali osservazioni per i *Foraminiferi*, se hanno poca entità per le deduzioni da trarre sull'età degli strati che li racchiudono, sono però di grande ausilio pel riconoscimento di zone coetanee di una stessa regione dove alcune specie s'incontrano da sole o raggruppate costantemente ad un medesimo livello.

L'importanza di tali risultati ottenuti con un sommario esame delle varie assise mioceniche di alcune delle località da studiare e le deduzioni che se ne potranno cavare con un'analisi dettagliata della fauna e della stratigrafia, mi hanno spronato a tentarne lo studio completo che certamente richiede un tempo non indifferente, specie per la parte media ed inferiore del Miocene delle quali poco o nulla si conosce per ciò che riguarda la fauna e la tettonica.

Un'altro punto interessante del mio studio sarà l'esame delle fratture che numerosissime e con certa regolarità di andamento, intersecano le rocce mioceniche messinesi e quelle ad esse soprastanti e sottostanti. Infatti dalle prime ricerche risulta che una frattura principale corre parallelamente alla catena Peloritana sul versante jonico e a poca distanza dalla dorsale; come si può osservare a monte di Annunziata e di Scoppo. Parimenti si manifestano due o tre faglie principali lungo il versante tirreno e parallele anch'esse alla dorsale come mi fu dato accertare a monte di S. Pier Niceto, di Rometta ed altrove, interessanti soprattutto i terreni miocenici.

Normalmente alle fratture predette se ne presentano alcune che spesso sono messe in evidenza da burroni e torrenti che perciò stesso si sono formati, per avere cioè trovato lungo i detti dislocamenti un terreno poco resistente all'erosione.

Faglie minori in gran numero si manifestano qua e là, ma quasi sempre parallele alle une o alle altre menzionate.

Quanto alla direzione ed inclinazione degli strati assai poco si conosce. Ho potuto accertare che gli strati del Miocene superiore e parte del medio, hanno subito svariate flessioni, spesso s'incontrano fortemente inclinati, talvolta raddrizzati, però in questo scombussolamento si osserva una preponderanza d'inclinazione a Nord con deviazioni ad Est e ad West. Per i terreni miocenici più antichi, rappresentati da lembi staccati e variamente sconvolti, si richiedono ricerche più accurate e complete per potere dedurre quali movimenti tettonici essi subirono.

Esaminare minuziosamente le faune del nostro Miocene, la successione ed i rapporti reciproci di esse, studiare la tettonica dei diversi affioramenti per trarne le possibili deduzioni, sarà quindi lo scopo di una mia monografia per la quale ho già raccolto larga messe di materiali ed osservazioni.

Biologia — *Sulla dissociazione dei caratteri specifici negli ibridi complessi di alcuni uccelli.* Nota di ALESSANDRO GHIGI, presentata dal Socio CARLO EMERY.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. M.
